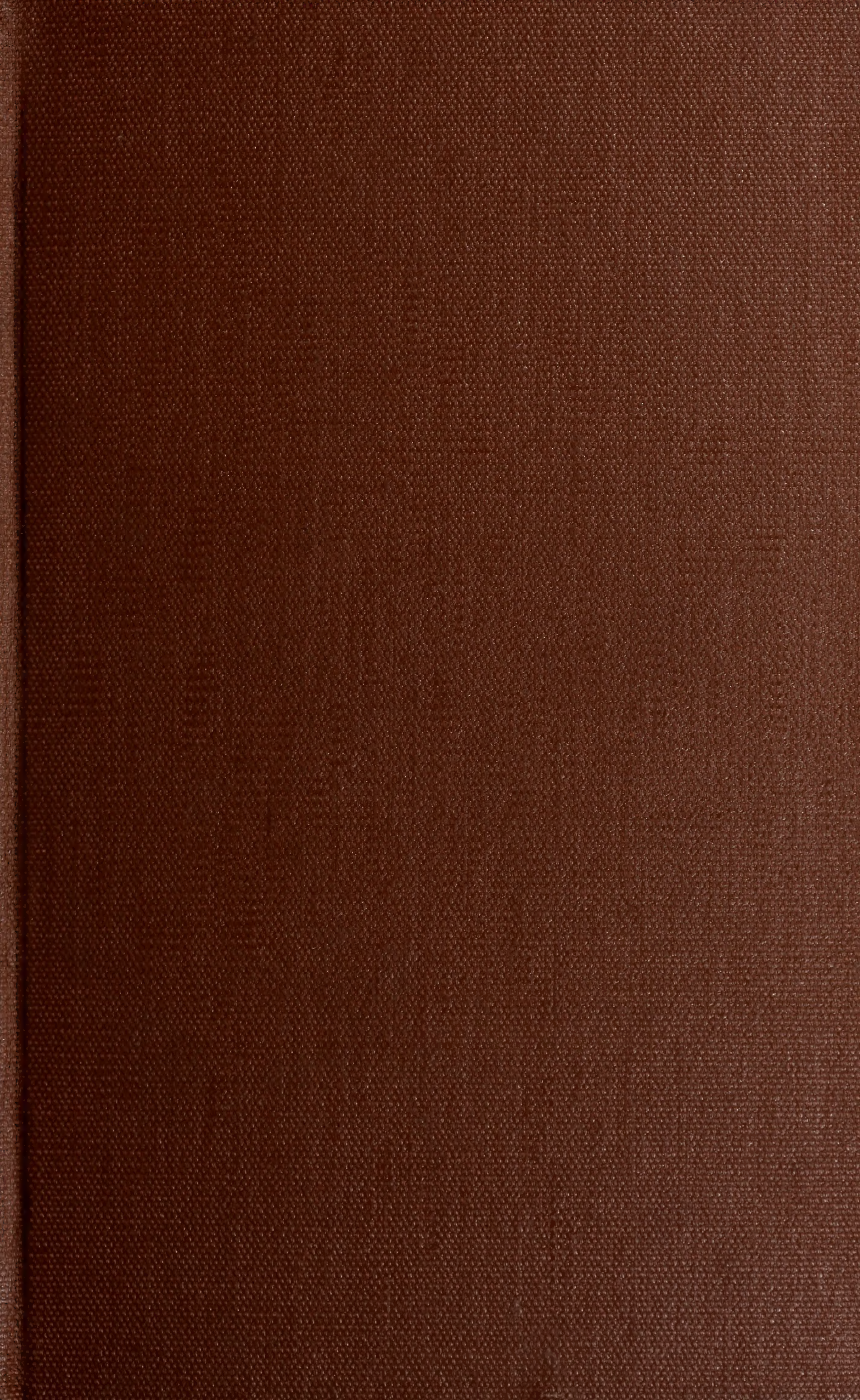


ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME I.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1898.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS. — HARLEM.

TABLE DES MATIÈRES.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

RECHERCHES SUR L'ORIGINE DES MOUVEMENTS NORMAUX DU CŒUR ET SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES DES GROSSES VEINES DU CŒUR.

PAR

Th. W. ENGELMANN.

Des recherches récentes ont démontré que les systoles ventriculaires normales sont provoquées par des excitations qui partent périodiquement des oreillettes dans le même rhythme que les contractions du ventricule. De même, les contractions auriculaires normales prennent naissance par l'effet d'excitations périodiques, de même rhythme que les systoles des oreillettes, et partant des orifices veineux.

Une des preuves les plus concluantes de ces faits nous est fournie par la découverte, due à M. Marey, d'un repos „compensateur" après une systole „extraordinaire" artificiellement provoquée. Ce phénomène, considéré à tort par MM. Dastre et Kaiser comme un effet de l'action des centres nerveux intracardiaques, trouve son explication complète dans la propriété des fibres musculaires du cœur, découverte par MM. Bowditch et Marey, d'être temporairement privées de leur excitabilité par la systole. Ce qui l'explique encore, c'est l'influence paralysante qu'exerce, suivant mes expériences sur la vitesse de propagation des excitations, l'onde de contraction sur le pouvoir de transmission physiologique des fibres musculaires cardiaques. Quand on excite la pointe du ventricule, isolée et en repos, du cœur de la grenouille à des intervalles réguliers de durée telle que chaque excitation soit suivie d'une systole, l'introduction d'une systole „intercalaire" fait naître le phénomène du repos compensateur tout aussi bien que dans le cas du ventricule en pulsation normale. Si au contraire, par des excitations continues ou se succédant avec une rapidité extrême (secousses d'induction p. ex.), on met le ventricule dans l'état de pulsation périodique, une systole extraordinaire n'est pas suivie de repos compensateur. La contraction suivante s'opère aussitôt que l'excitabilité et le pouvoir conduc-

teur, passagèrement affaiblis par la systole intercalaire, sont rétablis. Ceci arrive, quand l'intensité de l'excitation continue est constante, au bout d'un temps égal à celui des intervalles entre les systoles avant la systole intercalaire.

Je ferai remarquer que la „méthode des contractions intercalaires" nous fournit un procédé général pour rechercher si le phénomène d'excitation invisible, qui provoque un mouvement musculaire périodique, a lieu continuellement (ou par intermittences excessivement rapides), ou périodiquement. J'ai fait usage de cette méthode pour décider si les excitations cardiaques primaires, venant, comme on sait, des orifices veineux des oreillettes, sont continues ou périodiques et isorhythmiques avec les systoles. J'ai, à cet effet, enregistré chez la grenouille les mouvements des veines caves inférieures, supérieures droite et gauche, et des veines pulmonaires. Ces mouvements furent enregistrés séparément et simultanément avec ceux du sinus et des autres parties du cœur. La méthode employée était celle de *suspension,* et l'appareil enregistreur était le pantocymographe, qui en outre produisait automatiquement les excitations au temps et dans la forme voulus (secousses d'induction isolées d'ouverture et de fermeture, tétanisation, etc.). L'enregistration offre peu de difficultés, pourvu que l'on fasse usage de leviers longs et très légers. Même chez la Rana temporaria, malgré sa petite taille, les veines caves isolées donnent sans peine des écarts de la pointe écrivante de 5 à 10 millimètres de hauteur et davantage, suffisants pour des déterminations graphiques très exactes de la durée. La méthode *manométrique* que j'ai appliquée jadis au bulbe artériel du cœur de la grenouille, et que M. R. TIGERSTEDT appliqua plus tard au sinus veineux, n'a pas été employée ici à cause de sa plus faible sensibilité et des difficultés techniques bien plus considérables. Tout ce que M. TIGERSTEDT a pu constater dans son étude approfondie du sinus, suivant cette méthode, semble démontrer que le sinus veineux agit en général spontanément, et se conduit à l'égard des excitations comme les veines caves.

Les résultats obtenus par moi sont en général les suivants. Chacune des grosses veines du cœur se contracte d'ordinaire régulièrement et périodiquement, presque toujours aussitôt après la section du sinus ou des oreillettes. Ces mouvements peuvent continuer pendant des heures ou même quelques jours, avec la plus grande régularité, sur les vaisseaux isolés ou sur des fragments de ceux-ci. La fréquence, souvent — quoique pas toujours à beaucoup près — faible, devient d'ordinaire,

si même elle ne l'est pas dès l'abord, très grande. Elle devient égale à ou plus grande que celle du cœur avant la préparation (de 70 à 80 par minute vers 20—25° C., même 120 et davantage à de plus hautes températures).

Les propriétés physiologiques du tissu musculaire sont en principe les mêmes que celles des autres muscles du cœur. La *forme* des contractions est celle d'une *systole* simple, la *durée* est plus courte que celle de la systole de l'oreillette et surtout que celle du ventricule (le stade d'énergie latente est le plus souvent de 0,1″, ou parfois moins, dans les conditions normales, pour une charge modérée et entre 15 et 25° C., le stade d'énergie ascendante dure de 0,2—0,3″; le stade d'énergie descendante n'est pas plus long).

Chaque contraction a son intensité maxima. L'augmentation d'intensité de la contraction, quand l'intensité de l'excitation électrique s'accroît, — un phénomène qui s'observe parfois sur des préparations en train de mourir ou endommagées — repose indubitablement sur l'extension de l'excitation directe à un plus grand nombre de cellules musculaires, le pouvoir de transmission physiologique étant supprimé ou diminué.

Il y a un stade *réfractaire*, qui se prolonge jusqu'à la pause, si les excitations ne sont pas trop fortes, et n'est jamais plus court que la systole (énergie ascendante). Le pouvoir de transmission est généralement assez grand, mais à cause de la faible longueur des préparations dont on dispose, on ne saurait le mesurer avec exactitude. Dans les stades ultérieurs de la morte lente, il descend à quelques millimètres par seconde, et moins encore. Il arrive alors que l'on voit distinctement les mouvements spontanés prendre leur origine des parties les plus éloignées du cœur (p. ex. de l'endroit où la veine cave supérieure gauche se divise en veines jugulaire et sous-clavière). *Chacune des ondes de contraction supprime passagèrement le pouvoir de transmission.* L'influence retardatrice de la systole sur la transmission motrice est très nette, tout au moins quand la mort est proche, même au bout d'une seconde et davantage.

Ces divers points d'analogie fondamentale avec les autres muscles cardiaques sont contrebalancés par une différence essentielle : *le phénomène du repos compensateur fait défaut.* On n'observe pas davantage de pauses compensatrices de l'oreillette et du ventricule, quand ces divisions du cœur sont amenées à exécuter une systole intercalaire, partant d'une des grosses veines. La durée du repos, qui succède à une pareille systole, est égale en général, quand les excitations ne sont pas trop fortes, à celle

des périodes précédentes et suivantes. Mais souvent il y a des différences. La première période, souvent aussi un plus grand nombre encore de celles qui font suite à la systole intercalaire, sont allongées ou diminuées. Il n'est pas rare non plus d'observer d'abord une augmentation de durée, puis une diminution, ou bien l'inverse. Mais *jamais le repos n'est réellement compensateur*, c'est-à-dire exactement trop long de la quantité dont la période spontanée, dans laquelle tombait la systole intercalaire, était trop courte.

Ces modifications de fréquence des périodes veineuses altèrent aussi la durée des périodes des oreillettes et du ventricule. Ceci peut s'augmenter des complications nouvelles, résultant des propriétés physiologiques diverses des muscles, et d'actions nerveuses sur les divers compartiments du cœur. *Il y a donc*, *aux orifices veineux*, *une cause permanente d'irritation, non isorhythmique avec les systoles des orifices.*

Les organes dans lesquels se développent les excitations automatiques ne peuvent être des cellules ganglionnaires. De nombreux fragments des veines caves (surtout des supérieures), qui avaient régulièrement battu pendant des heures entières après la section, ne me montrèrent, malgré un examen très minutieux, que des fibres musculaires, et pas trace de cellules ganglionnaires. Les faisceaux anastomosés de cellules allongées, striées transversalement, offraient le type des cellules musculaires cardiaques. Ces faisceaux s'étendent jusqu'à grande distance du cœur, dans les veines caves supérieures p. ex. jusque tout près ou au-delà de la bifurcation en veines jugulaire et sous-clavière. Les mailles deviennent de plus en plus larges et les faisceaux de moins en moins épais. Quand on songe aux faibles dimensions des veines caves, surtout à la très faible épaisseur de leurs parois, — ce qui rend très aisé un examen général à de forts grossissements — la non découverte de cellules ganglionnaires a la valeur d'une preuve positive en faveur de l'absence de centres nerveux. Ils n'auraient pu passer inaperçus s'ils avaient été présents.

Je me trouve donc conduit à conclure que ce que j'ai démontré en 1869 pour l'uretère s'applique également au cœur. Je soupçonnais pour cet organe et je pus montrer en effet en 1882 pour le bulbe artériel que la cause des mouvements normaux doit être cherchée dans *une excitabilité automatique des fibres musculaires;* la contraction automatiquement provoquée se propage alors par transmission musculaire dans l'organe tout entier. La collaboration des nerfs n'est donc indispensable ni à

la production, ni à la propagation de l'onde systolique. *Le mouvement normal du cœur est dans son ensemble de nature purement myogène, et non neurogène.* Mes résultats fournissent de nouveaux arguments en faveur de cette thèse, qui a trouvé surtout en M. W. H. Gaskell, depuis 1882, un défenseur énergique, et que sont venus établir sur des bases de plus en plus solides les travaux sur le mouvement cardiaque embryonnaire (G. Fano, W. His jr.), sur l'ontogénèse des ganglions cardiaques (W. His jr. et Romberg), et des travaux de physiologie comparée (M. Foster, W. H. Gaskell, Mac William, etc.)

Il faut se figurer, à mon avis, que toutes les cellules musculaires des grosses veines, ou tout au moins la plupart d'entre elles, produisent constamment, ou, ce qui est plus probable, périodiquement, des excitations automatiques. C'est à peu près la même chose que chez les cellules ciliées d'un épithélium vibratile, dont la péristaltique présente, dans beaucoup de cas (plaques natatoires des Cténophores, organes giratoires des Rotateurs, branchies des Bivalves, etc.), une grande analogie avec la péristaltique de l'uretère et du cœur.

Aussitôt que dans une des cellules musculaires des orifices veineux le processus d'excitation automatique atteint une intensité suffisante pour provoquer une contraction, du moment que celle-ci peut se propager aux cellules voisines, il naît une onde de contraction, qui se propage avec grande rapidité dans toutes les cellules des veines et du sinus, puis de la manière bien connue se communique aux oreillettes et au ventricule. Cette onde prive momentanément d'excitabilité et de pouvoir conducteur toutes les fibres musculaires des veines. Il doit donc s'écouler un certain temps avant qu'une nouvelle contraction puisse se produire en un endroit quelconque, et servir de point de départ à une nouvelle révolution cardiaque. Il n'est pas nécessaire que la même cellule serve toujours de point de départ. Ce sera la cellule où l'excitation automatique atteint en premier lieu une intensité efficace, et dans le voisinage de laquelle le pouvoir conducteur est le plus vite suffisamment rétabli. Le nombre énorme de cellules musculaires aux embouchures veineuses, cellules qui travaillent automatiquement et avec grande fréquence, doit être considéré comme une organisation très pratique, propre à assurer le travail régulier du cœur. Je me figure que l'onde de contraction pourra partir tantôt de tel endroit, tantôt de tel autre, et d'un endroit tantôt plus rapproché tantôt plus éloigné des oreillettes. Mais ce fait ne crée aucun danger

pour la circulation régulière du sang. Vu la très grande vitesse avec laquelle l'excitation se propage, normalement, dans tous les vaisseaux, ceux-ci se contracteront à très peu près simultanément en tous les points. Le sang n'aura d'ailleurs, même si dans un vaisseau la contraction était antipéristaltique, guère le temps d'être refoulé en arrière d'une quantité appréciable; d'autant moins que les parois de toutes les veines sont très lâches.

De la manière dont je me figure les phénomènes, il résulte encore que des modifications dans la fréquence des impulsions primaires motrices, partant des cellules musculaires automatiques (et par suite, indirectement, des modifications de la fréquence du cœur en général), doivent prendre naissance d'une double manière:

1° par modification de la vitesse avec laquelle et du degré auquel les excitations automatiques se développent dans les cellules musculaires;

2° par modification de la vitesse avec laquelle et du degré auquel l'excitabilité et le pouvoir conducteur se rétablissent au bout de chaque systole dans les cellules automatiquement actives.

Les deux espèces de modifications semblent, en règle générale, s'accomplir simultanément dans le même sens, soit positif soit négatif. Elles sont cependant, dans de certaines limites, indépendantes l'une de l'autre, de même que la contractilité et le pouvoir conducteur. C'est ainsi que l'excitabilité et le pouvoir de transmission aux orifices veineux p. ex. peuvent être rétablis déjà suffisamment dans certaines circonstances pour provoquer à l'excitation artificielle une onde de contraction normale, tandis que si l'appareil est abandonné à lui-même, tout demeure en repos. Ici les excitations automatiques faisaient donc défaut; ou bien elles n'étaient pas suffisamment énergiques.

Des modifications dans la fréquence des pulsations aux orifices veineux (effets *chronotropes* d'après la terminologie que j'ai proposée [1]), peuvent résulter tout aussi bien d'influences nerveuses (vague, sympathique) que de l'action directe d'excitants électriques, de la chaleur, d'agents chimiques et mécaniques, et de la contraction elle-même. On peut même après l'empoisonnement grave par l'atropine ou le curare, les veines caves ou pulmonaires étant complètement isolées, obtenir au moyen d'une seule secousse d'induction des accélérations ou des retards notables; ou bien des combinaisons des deux; ou bien encore l'alternance d'effets

[1]) Voir *Arch. Néerl.* T. XXX. 1896. p. 199.

chronotropes positifs et négatifs. Parfois un effet pareil ne s'observe que si l'excitant provoque une systole intercalaire. Dans d'autres cas (surtout quand l'excitation est forte) il a lieu même quand l'excitation artificielle tombe dans le stade réfractaire de la veine.

C'est d'une manière analogue que peuvent être provoquées des modifications passagères dans *l'intensité et l'amplitude* de la contraction (effets *inotropes* l. c.) des veines. Je n'ai toutefois jusqu'ici pu constater avec certitude chez les veines, à la suite d'excitations électriques, que des effets inotropes négatifs. Des effets *dromotropes*, c'est à dire des modifications du pouvoir de transmission par excitation électrique directe ou par des nerfs, *indépendamment d'une systole intercalaire provoquée à cette occasion*, n'ont pu être constatés jusqu'ici avec certitude chez les vaisseaux cardiaques. La systole, de même que dans les autres divisions du cœur, a toujours une action dromotrope négative, qui semble parfois pouvoir être suivie d'une action dromotrope positive.

La fréquence des pulsations des divisions cardiaques situées à distance des veines qui battent automatiquement (sinus, oreillette, ventricule, bulbe artériel), est normalement la même que celle des veines. En effet, après chaque révolution cardiaque, l'excitabilité et le pouvoir conducteur se rétablissent rapidement en tous les points. Dans des circonstances anormales (*excitation du vague*, mort lente, lésions locales), la transmission entre les embouchures veineuses et l'extrémité distale du cœur peut être interrompue ou rendue difficile (effet *dromotrope* négatif). C'est surtout aux limites entre les veines (ou le sinus) et les oreillettes et le ventricule, et entre le ventricule et le bulbe artériel, où normalement le pouvoir de transmission est déjà moins grand et se rétablit aussi plus lentement après la systole, qu'il peut aisément y avoir *interruption de transmission*. M. Gaskell a déjà insisté spécialement sur ce point, et y a cherché à juste titre une des causes de l'arrêt du ventricule à la suite de l'excitation du pneumogastrique. A mon avis, ce fait donne en outre l'explication de l'intéressant phénomène, découvert par MM. C. Ludwig et Baxt. Ces auteurs ont vu que si l'on excite simultanément les nerfs pneumogastrique et accélérateur, c'est au début l'action du pneumogastrique qui s'observe sans mélange; quand l'excitation a cessé, celle de l'accélérateur se fait sentir. Je me figure que l'accélérateur fait battre plus rapidement les muscles automatiques aux embouchures veineuses, tandis que les fibres du pneumogastrique rompent quelque part la transmission entre ces embouchures, p. ex. à la

limite entre les oreillettes et les ventricules, ou entre le sinus et les oreillettes. D'après M. Ludwig, l'action chronotrope positive des fibres accélératrices se développe plus lentement que l'action d'arrêt du pneumogastrique, et persiste plus longtemps que cette dernière après la fin de l'excitation. Il faudrait donc, quand on excite passagèrement et simultanément le pneumogastrique et l'accélérateur, que l'on observe le phénomène découvert par MM. Ludwig et Baxt. Si cette interprétation est exacte, la durée de chacune des périodes, suivant lesquelles le ventricule bat dans le cours de l'expérience, *devra être en général un multiple simple de celle des périodes des embouchures veineuses* (et le cas échéant des oreillettes). Car les contractions ventriculaires ont toujours leur point de départ dans les oreillettes, et celles des oreillettes dans les orifices veineux. Ce n'est que grâce à un arrêt très prolongé que des excitations automatiques auraient peut être l'occasion de prendre naissance, soit dans le ventricule, soit dans les oreillettes. L'exactitude de cette interprétation sera prouvée par des expériences chronométriques minutieuses, avec enregistration simultanée des mouvements du ventricule ou des oreillettes et des veines. Les expériences de MM. Ludwig et Baxt, qui enregistraient simplement, par voie manométrique, les mouvements ventriculaires, ne nous renseignent pas sur ce point. Il faudra faire usage de la méthode de suspension.

Je crois également probable que le phénomène de Luciani (groupes de contractions, séparées par des intervalles prolongés), repose surtout sur des influences dromotropes négatives. Ce point aussi devra être élucidé par des déterminations exactes de la durée, en se servant de la méthode des systoles intercalaires.

Il peut surgir également des différences de fréquence dans les pulsations des embouchures veineuses et des parties plus éloignées du cœur par suppression de la *contractilité* d'une des divisions cardiaques. C'est ce que M. Gaskell a fait ressortir le premier. Tout au moins les contractions des oreillettes peuvent-elles être complètement supprimées, à ce que découvrit M. Nuel, par excitation du pneumogastrique. Elles peuvent l'être aussi par excitation électrique directe des oreillettes. L'allongement de durée des périodes auriculaires qui se trouve ainsi provoquée (diminution de la fréquence des pulsations) se montre obéir encore régulièrement à la loi des multiples simples. La première contraction auriculaire perceptible commence toujours au moment où, même sans repos préalable des oreillettes, il y aurait eu systole auriculaire; c'est-à-dire im-

médiatement après contraction préalable des embouchures veineuses, ni plus tôt ni plus tard. J'ai fait à ce sujet un grand nombre d'expériences chronométriques. Elles ont été publiées en partie antérieurement.

Si les oreillettes sont complètement paralysées, il ne s'ensuit pas nécessairement que la transmission du sinus au ventricule doive être interrompue. Ce fait, découvert en 1885 par M. J. A. Mc. William chez l'anguille et qui s'explique par la structure anatomique particulière de l'organe, j'ai pu également le constater il y a quelques années chez la grenouille. Je me servais d'excitations réflexes et directes du pneumogastrique, et de cœurs chez lesquels, par l'action de l'eau sur les oreillettes, la contractilité de ces dernières était complètement supprimée. Ici encore la durée des périodes du ventricule se montra être constamment égale à celle des orifices veineux, ou un multiple simple de cette durée.

Il n'est pas rare d'observer sur des cœurs de grenouille en train de mourir, qu'après l'arrêt des pulsations du ventricule, chaque systole auriculaire ou de deux ou de trois systoles l'une, est suivie d'une systole du bulbe artériel, un phénomène décrit déjà il y a plusieurs années par M. J. Munk. A mon avis, les ponts musculaires qui relient ici à la base du ventricule les muscles auriculaires et le bulbe, sont encore reliés les uns aux autres en un système conducteur. Au contraire, la transmission au reste de la masse musculaire du ventricule, qui du reste périt plus facilement que le bulbe, n'est plus possible en ce même stade de la mort lente.

L'AUTORÉGULATION MYOGÈNE DE L'ACTIVITÉ CARDIAQUE.

PAR

Th. W. ENGELMANN.

La fonction du cœur, de puiser le sang à l'extrémité du système veineux pour le refouler dans l'origine du système artériel, est assurée dans son accomplissement par un grand nombre de détails d'organisation. La plupart de ceux-ci appartiennent au cœur lui même. Il y en a peu cependant qui soient, comme les valvules à l'entrée et à la sortie du ventricule, des détails macroscopiques de structure. La grande majorité d'entre eux est liée aux propriétés des éléments microscopiques de la paroi cardiaque. On croyait jadis que ce sont les cellules ganglionnaires et les fibres du système nerveux intra-cardiaque qui jouent ici le rôle décisif. Mais les recherches récentes ne permettent plus de douter que c'est dans les propriétés physiologiques des *cellules musculaires* du cœur qu'il faut chercher la raison du fonctionnement, si exceptionnellement curieux et pratique, de la pompe cardiaque.

Ce sont des cellules musculaires du cœur, et non les ganglions intracardiaques, qui donnent naissance aux excitations motrices, d'où résultent les pulsations cardiaques normales. Il n'y a pas dans le cœur de centre nerveux moteur automatique. Les cellules musculaires sont ellesmêmes l'organe central excitomoteur.

Les fibres musculaires qui environnent les embouchures des grosses veines cardiaques sont automatiquement excitables à un plus haut degré que les autres. Par suite, la contraction systolique de la cavité du cœur commence toujours aux endroits situés les plus en amont, et se propage péristaltiquement de là jusqu'à l'origine des grosses artères. C'est ainsi que le sang est poussé dans la direction voulue.

La propagation de l'excitation motrice a lieu par transmission directe d'une cellule musculaire à la suivante. En effet, celles-ci ne sont pas séparées les unes des autres par des membranes isolantes ou par des interstices, mais constituent dans l'étendue entière du cœur une seule masse contractile physiologiquement conductrice. Une des conséquences importantes de ce fait, c'est que des contractions cardiaques partielles ne sont pas possibles en général. Le cœur doit toujours se contracter dans toutes ses parties; et même quand en un endroit quelconque de la paroi cardiaque les muscles cessent de pouvoir fonctionner, cependant tous les autres continuent leur travail. Il est donc vrai que les cellules musculaires forment, pendant la vie, une masse conductrice continue; mais chacune d'elles meurt séparément. Il y aura donc continuellement, en nombre de points, des cellules qui se désorganisent, et pourront être remplacées par d'autres, sans qu'il doive en résulter jamais un trouble sensible dans le fonctionnement du cœur. Les pulsations cardiaques en particulier pourront continuer, alors même que toutes les cellules musculaires des grosses veines, sauf une, perdraient leur activité automatique. En effet, les phénomènes rapportés dans la note précédente montrent que toutes les cellules des grosses veines (chez la grenouille), ou tout au moins la plupart d'entre elles, possèdent un haut degré d'excitabilité automatique, et sont toutes en communication motrice entre elles et avec le reste du cœur. Le nombre énorme des cellules automatiquement actives, et la grande étendue sur laquelle ces cellules sont dispersées, garantissent évidemment d'une manière bien plus sûre la constance des battements du cœur que ne le ferait un centre nerveux formé d'un nombre relativement faible de cellules, et enserré dans un étroit espace.

Dans chacune des divisions cardiaques prise à part (grosses veines, sinus, oreillettes, ventricule, bulbe artériel chez le cœur de la grenouille) la transmission de l'excitation motrice par les cellules musculaires a lieu très rapidement. Au contraire, les cellules qui constituent les ponts, reliant les unes aux autres les divisions successives, dans le sens du courant sanguin, les fibres „block", comme les appelle M. Gaskell, ne transmettent l'excitation que lentement, à peu près comme des muscles lisses ou embryonnaires. Le résultat de ceci, c'est que chaque division cardiaque, considérée isolément, se contracte à peu près en une fois dans sa masse entière. Mais la systole de chaque division suivante, dans le sens du courant, ne peut s'opérer qu'après un intervalle de

temps sensible, suffisant au passage du sang d'une division cardiaque dans l'autre.

Grâce à une autre propriété des cellules musculaires élémentaires, ce passage du sang doit être toujours aussi complet que possible. Car, à la différence de ce qui a lieu chez les fibres musculaires ordinaires, l'amplitude et l'énergie de la contraction des muscles cardiaques sont toujours maximales, c'est-à-dire les plus grandes possibles à un moment donné. Les excitations physiologiques pourront donc varier dans de larges limites — et c'est probablement ce qui arrive souvent — sans que ni l'amplitude ni l'énergie des systoles s'en ressentent. C'est à coup sûr une des garanties les plus efficaces que les artères seront uniformément pourvues de sang.

C'est enfin dans les propriétés des fibres musculaires qu'il faut encore nécessairement chercher la cause de la périodicité de l'activité cardiaque, de l'alternance régulière de la systole et de la diastole. En effet, la systole elle-même fait perdre passagèrement aux cellules musculaires cardiaques la contractilité et le pouvoir de transmission. Il en résulte qu'elles ont toujours le temps de se relâcher, et les cavités du cœur le temps de se remplir de nouveau de sang. Une fusion tétanique des contractions, comme dans les muscles ordinaires, une occlusion prolongée des loges, comme par une crampe qui interromprait le passage du sang dans le système artériel et devrait en provoquer l'accumulation dans les veines, tout cela est impossible. Le cœur est donc *obligé* de se contracter périodiquement grâce à l'influence paralysante de la systole; et il travaille donc comme l'exige sa fonction de pompe. Cette fonction, il l'accomplit d'ailleurs, et ici encore en vertu d'une propriété de ses muscles, en général aussi rapidement que les circonstances le permettent. Car aux orifices veineux naissent continuellement, sans intervalle aucun, des excitations motrices automatiques. Il suffit donc que la contractilité et le pouvoir de transmission soient rétablis tout juste ce qu'il faut pour qu'une de ces excitations puisse provoquer une onde de contraction. Il est hors de doute que l'intensité de ces excitations sera différente dans les innombrables cellules des veines; d'autre part, le stade réfractaire des muscles est plus court pour des excitations fortes que pour des excitations faibles. La plus forte des excitations qui prennent naissance provoquera donc toujours la première onde de contraction, et déterminera la durée du repos du cœur; le repos devra donc être toujours, dans toutes circonstances, un minimum. Il pourrait sembler que cette

manière de se représenter les choses doive créer une certaine difficulté, savoir que l'onde de contraction pourrait à l'occasion partir d'un point des orifices veineux plus rapproché des oreillettes, et se propager par conséquent dans les veines dans le sens antipéristaltique. Mais, comme j'ai déjà fait remarquer dans la note précédente, ceci n'a aucune signification pratique. Car en raison de la grande rapidité de la transmission des excitations, et la laxité des parois veineuses, le sang ne peut jamais refluer d'une quantité sensible.

Il résulte de ces divers faits que l'activité si extrêmement curieuse et si bien adaptée a son but de la pompe cardiaque repose au fond sur les seules propriétés des cellules musculaires. Mais il y a plus; ces mêmes propriétés fournissent le moyen de régler automatiquement certains troubles des mouvements du cœur. Ceci constitue une adaptation sur laquelle je désire appeler ici en particulier l'attention.

Au cours des expériences relatives à l'influence d'excitations artificialles sur les orifices veineux (voir la note précédente), je fus frappé du fait que des troubles très prononcés du rhythme des veines et du sinus veineux n'avaient souvent presqu'aucune influence sur les systoles ventriculaires. Les irrégularités étaient dans tous les cas bien moins grandes dans les pulsations ventriculaires que dans les pulsations correspondantes des veines ou du sinus; et il se montra presque constamment que le rhythme du ventricule fut modifié qualitativement d'une tout autre manière que celui de la racine du cœur. Au lieu de présenter p. ex. une période réduite et une période prolongée, comme le sinus, le ventricule exécuta de trois à cinq battements accélérés. Ou bien, la période ventriculaire fortement raccourcie, au lieu de correspondre à une période fortement raccourcie du sinus, correspondit à la suivante. Ou bien encore, à une période raccourcie du sinus correspondit une période longuement prolongée du ventricule, etc., etc. L'analyse détaillée de ces phénomènes étranges à première vue, et en apparence dépourvus de toute règle, conduisit bientôt à reconnaître que l'on avait affaire ici à un mécanisme régulateur parfaitement normal, s'expliquant d'une manière toute simple par les influences bien connues de l'onde de contraction sur les cellules musculaires du cœur.

Ces influences sont, comme je l'ai rappelé plus haut, au moins d'une triple nature : chronotropes, inotropes et dromotropes. Dans les conditions normales, elles sont avant tout déprimantes, négatives. Or, les résultats qu'ont fournis les expériences de mesure faites au moyen de la méthode

de suspension, relativement à l'intensité et aux effets successifs de ces actions modificatrices sur les diverses divisions du cœur, permettent de prévoir exactement et en détail, dans les cas les plus différents, les phénomènes que l'observation confirme.

Il faut tenir compte d'abord des influences chronotropes de l'onde de contraction, mais surtout des influences dromotropes, qui déterminent de leur côté les influences inotropes.

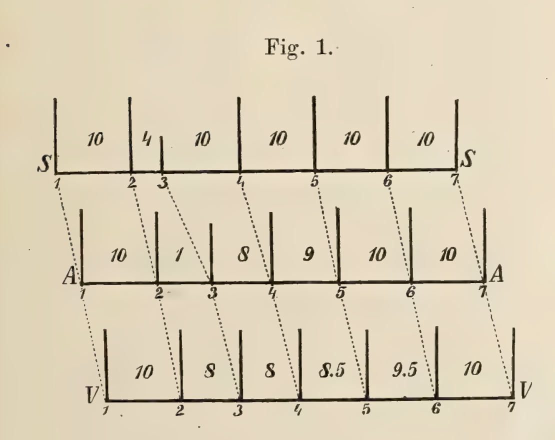
Il s'accomplit une autorégulation par voie *chronotrope,* quand après une systole intercalaire des grosses veines, débutant très tôt, le repos des veines est prolongé et quand ce repos est raccourci au contraire après une période fortement augmentée. Il est vrai que la différence primaire dans la durée des périodes n'est jamais, par ce moyen, complètement compensée; elle ne l'est même le plus souvent qu'à un degré modéré. Cependant on a toujours affaire à une action compensatrice, tendant à rendre constante la fréquence *moyenne* des pulsations.

De bien plus d'importance, et d'effet autorégulateur bien plus prononcé, est l'action *dromotrope* négative de la systole. On connaît l'influence qu'exerce sur le pouvoir de transmission de la substance musculaire, surtout aux limites des diverses divisions cardiaques, et à mesure qu'elle se propage dans l'organe, l'onde de contraction. Grâce à cette influence, des troubles très appréciables du rhythme, et les troubles inotropes qui en résultent, pour le courant sanguin, aux orifices veineux, peuvent être rendus complètement inoffensifs. C'est ce que montrent les faits et les observations qui suivent. Il sera nécessaire, vu la grande diversité et la complication parfois considérable des cas réellement observés, de restreindre la description à quelques exemples simples et caractéristiques. J'en choisis quatre, dans lesquels le trouble primaire chronotrope de l'activité cardiaque ne s'est étendu qu'à une seule période, tout au plus à deux. Les figs. 1—4 donnent la représentation, en diagramme, de ces quatre cas. On y lira plus distinctement que dans une simple description, ou dans des représentations des cardiogrammes originaux, les péripéties et l'enchaînement des influences agissantes. Ces figures sont des schémas, mais les résultats de mesures exactes leur ont servi de base. Le sinus et les grosses veines sont considérés ici comme une seule division du cœur. En effet, ils travaillent généralement d'une manière synchronique; et le font encore, dans la plupart des cas où leur rhythme est artificiellement modifié. Dans des cas isolés, quand la systole intercalaire intervient très tôt, l'effet dromotrope de la systole

peut devenir appréciable aussi par modification de la transmission des veines (*Ve*) au sinus (*Si*), parce qu'il se forme un „block" sensible *Ve Si*. Mais ceci ne change rien en principe; le trouble n'en est que plus complètement corrigé. Aussi négligerai-je cette complication.

Dans chacune des figures, les trois abscisses correspondent au temps, et des points de ces abscisses, situés perpendiculairement les uns au-dessous des autres, correspondent à des moments identiques. Les ordonnées élevées sur l'abscisse supérieure représentent les systoles du sinus (*S*), celles élevées sur l'abscisse moyenne les systoles des oreillettes (*A*), celles élevées sur l'abscisse inférieure les systoles du ventricule (*V*). Le pied de ces ordonnées correspond au début des systoles, leur hauteur à l'intensité des contractions, leur distance horizontale à la durée des périodes (*T*). Une ligne en pointillé réunit les ordonnées des systoles de *Si*, *A* et *V*, appartenant à la même onde de contraction. La durée normale des périodes a été posée de 10 unités d'abscisse (à 1 mm.), le degré de raccourcissement ou d' allongement des périodes a été arrondi aux demi-unités ou aux unités entières. La fig. 1 montre le cas le plus simple de perturbation du rhythme: une seule période est raccourcie, parce qu' une systole du *Si* (S_3) débute trop tôt, après 4 unités de temps au lieu de 10.

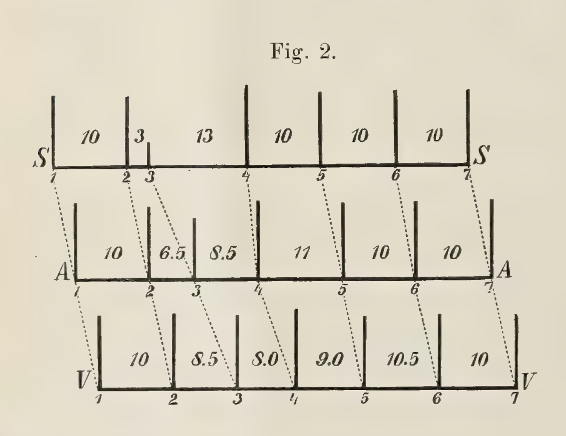
Fig. 1.



D'où il résulte qu'elle est trop courte. Les périodes suivantes du *Si* sont toutes de nouveau normales. Or, l'onde d'excitation S_3, en se propageant vers *A*, trouve le pouvoir de transmission encore diminué par l'action dromotrope négative de l'onde S_2 A_2, qui l'a précédée, il y a peu de temps. Il en résulte que A_3 ne débute pas comme c'est le cas normal, 3 unités plus tard que la systole précédente du *Si*, mais 6 unités plus tard. La deuxième période de *A* n'est donc pas comme la deuxième période de *Si* réduite de 10 à 4, mais simplement à 4 + 3

$= 7$. Quand l'onde progresse davantage vers le ventricule, elle y trouve encore un pouvoir de transmission inférieur au pouvoir normal. V_3 débute donc plus tard que dans la règle, p. ex. 4 unités de temps au lieu de 3 après A. La durée de la deuxième période de V (TV_2) devient donc de 8 unités. La quatrième onde, celle qui part de Si au bout du temps normal 10, trouve de nouveau un pouvoir de transmission normal vers A (rigoureusement, il est encore légèrement diminué). A_4 succède donc au bout du temps ordinaire (3) à S_4. Mais comme A_3 s'était produit trop tard, la troisième période de A doit être trop courte; et TA_3 devient $= 8$. Continuant toujours son chemin, l'onde ne retrouve pas encore un pouvoir de transmission normal à la limite AV, car la dernière onde (A_3 V_3) n'avait passé par là qu' il y a 8 unités de temps, au lieu de 10. TV_3 est donc trop court et $= 8$, de même que TV_2.

Fig. 2.



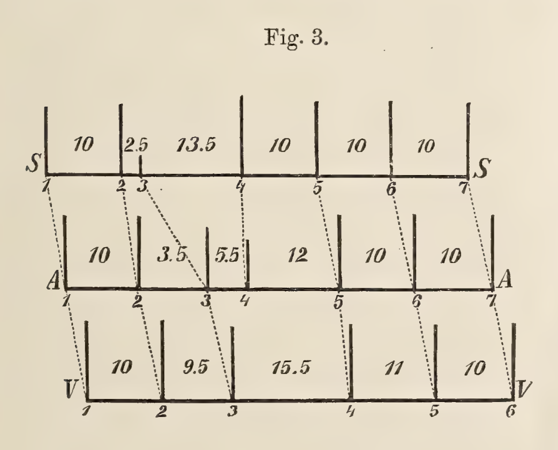
Si l'on examine de la même manière les ondes suivantes, partant du Si, on trouve que même la quatrième période de A est encore un peu trop courte et que la cinquième seulement doit être normale. Chez le ventricule, au contraire, la cinquième période est encore légèrement réduite. Ce n'est que la sixième qui acquiert de nouveau la durée normale de 10.

Dans le cas représenté dans la fig. 2, il y a également une période de Si qui est diminuée ($TS_2 = 3$). La suivante est au contraire allongée, par suite du début très précoce de la systole extraordinaire Si_3 ($TS_3 = 13$). Si l'on poursuit les ondes successives dans leur déplacement vers V, on trouve que, comme dans le cas précédent, les différences de durée des périodes doivent devenir plus petites, parce qu'elles se distribuent sur un nombre plus considérable de périodes. On observe de plus que dans A comme chez Si la deuxième période est la plus courte ($TA_2 = 6{,}5$); que la troisième aussi est diminuée ($TA_3 = 8{,}5$),

mais que la quatrième ($TA_4 = 11$) est prolongée, tandis que chez le ventricule la troisième période est la plus courte ($TV_3 = 8$), et que la cinquième seulement dépasse la durée normale ($TV_5 = 10{,}5$).

Le cas représenté fig. 3 se distingue du précédent par ce que l'extrasystole du *Si* s'est produite plus tôt encore ($TS_2 = 2{,}5$). Les conséquences de ce fait sont les suivantes: S_4 se produit après une pause sensiblement augmentée ($TS_3 = 13{,}5$). A_3 succède aussi à S_3 bien plus tard que dans les conditions normales, ce qui réduit TA_2 à 8,5 seulement, et la période ventriculaire correspondante à 9,5. La quatrième onde partant de *Si* atteint *A* plus rapidement que dans les circonstances normales, à cause de la longue pause qui la précède. A_4 commence déjà, en conséquence, 5,5 après A_3, et l'onde ne peut maintenant continuer vers *V*, parce que la transmission est encore trop affaiblie par l'onde A_3 V_3, qui vient de passer il y a peu de temps. Il y a donc une systole de *V* qui fait défaut. La cinquième onde, partant de *Si* après une pause normale, atteint *A* au temps ordinaire (après 3), et fait que $TA_4 = 12$. A cause de la longue durée entre A_4 et A_5, la contraction se propage plus rapidement que d'habitude vers *V*; et la durée de la troisième période de *V*, extraordinairement prolongée par l'arrêt de la quatrième onde en avant de *V*, devient par suite un peu plus courte que cela n'aurait été le cas (15,5 au lieu de 16,5). La cinquième période de *A* est de nouveau normale, la quatrième période de *V* qui lui correspond est encore prolongée ($TV_4 = 11$), la suivante est de nouveau de la durée ordinaire.

Fig. 3.

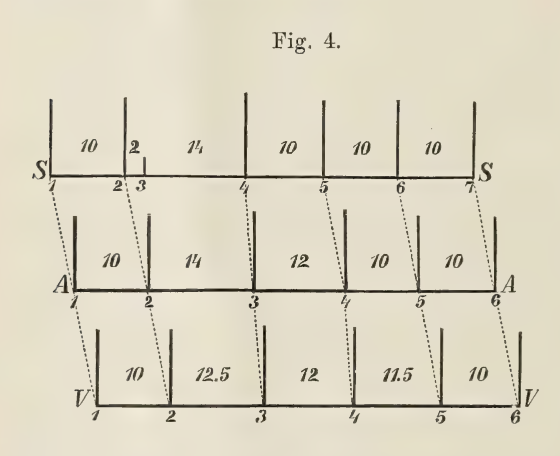


La fig. 4 enfin représente la manière dont les choses se passent dans le cas où l'extrasystole de *Si* commence si tôt, que l'onde ne peut pas même atteindre *A*, mais s'éteint au block *Si A*. Par suite de cette circonstance, et en raison de l'accroissement négativement chronotrope

de la troisième période du *Si*, période qui est portée à 14, les deuxièmes périodes de *A* et *V* deviennent un maximum (14 pour TA_2 et 12,5 pour TV_2). La troisième période de *A*, et la troisième et la quatrième période de *V* sont prolongées au delà de la durée normale. Aucune des périodes n'est diminuée, comme dans le cas dont il est question fig. 3 et dans les précédents.

Les quatre exemples caractéristiques ici décrits se ressemblent tous, comme on s'en aperçoit, malgré de grandes différences de détail, par ce que la perturbation primaire de l'activité cardiaque se distribue, à mesure que l'onde de contraction se propage vers le ventricule, sur un nombre plus considérable de périodes, ou sur une période de temps plus longue. Les différences de durée de chacune des périodes et par le fait même les différences d'intensité des systoles dans les diverses périodes doivent donc également diminuer.

Fig. 4.



Le tableau suivant donnera une idée plus exacte encore du degré absolu et relatif auquel les perturbations chronotropes primaires du cœur peuvent être corrigées automatiquement par les moyens ici décrits. Dans ce tableau, *Ve*, *A*, *V*, représentent les différences maxima de durée des périodes qui ont été observées, après une perturbation déterminée, dans chacune des divisions cardiaques. Ces différences sont exprimées en centièmes de la durée normale des périodes (*Tnorm*). La valeur absolue, en secondes, de cette durée se trouve notée dans l'avant dernière colonne; la dernière renferme le nombre d'expériences, dont les valeurs numériques ont été déduites. L'endroit de la racine du cœur, auquel la perturbation primaire a été produite (par l'intercalation d'une systole extraordinaire), est indiqué dans la deuxième colonne.

L'expérience 2 a été faite sur le cœur de la R. temporaria, toutes les

autres sur celui de la R. esculenta. La circulation était toujours parfaitement conservée dans l'organe; mais l'action du pneumogastrique avait été empêchée par l'injection sous-cutanée préalable de quelques milligrammes de sulfate d'atropine (en solution à 1 %). Les résultats sont d'ailleurs absolument les mêmes sur le cœur non empoisonné, à condition que l'on évite l'excitation des gros troncs nerveux qui se rendent au cœur. Je renverrai, pour la manière dont les expériences furent instituées et pour les autres détails, au deuxième fascicule du Tome IV des „Onderzoekingen" du laboratoire d'Utrecht.

Tableau.

No.	Endroit de la perturbation primaire.	Différence maxim. de T pour			*Tnorm.*	Nombre des expériences.
		Ve	A	V		
1	Veine cave sup. droite	75	30	25	1,98	8
2	„ „ infér.	71	44	39	2,10	1
3	„ „ sup. gauche	60	25,3	18,8	1,86	5
4	„ „ „ „	42	20,1	16,0	1,94	5
5	„ „ „ „	26,8	9,5	6,3	1,90	5
6	„ pulmonaire	71	35,6	—	2,395	5
7	„ „	63	33,6	—	2,35	5
8	„ „	54	30,7	—	2,36	5
9	„ „	38	25,6	—	2,335	5
10	„ „	18	4,0	—	2,290	5
11	„ cave inférieure	61	—	13	1,32	1
12	„ „ „	58,5	—	18	1,33	1
13	„ „ „	46,5	—	14,5	1,37	1
14	„ „ „	33,0	—	9	1,35	1
15	„ „ „	50,5	—	12,3	1,348	10

Les expériences précédentes, surtout les expériences 1—5, montrent encore qui l'autorégulation dromotrope du battement cardiaque a lieu surtout sur le trajet des orifices veineux aux oreillettes, et est simplement développé davantage dans la suite du trajet vers le ventricule. Des mesures de l'intensité des contractions n'ont pas été entreprises. Comme cette intensité augmente et diminue dans toutes les divisions du cœur avec la durée des pauses précédentes, il faut, comme nous l'avons

déjà dit, que les différences soient également effacées par des actions dromotropes. Il y a beaucoup de cas où ces différences sont déjà devenues insensibles en *A*; elles le sont presque toujours en *V*, même quand dans les veines et le sinus elles s'élevaient a 50 % et davantage.

En résumé, le résultat de nos recherches et de nos réflexions est le suivant. L'onde systolique doit agir comme régulateur sur l'activité cardiaque, en ce sens qu'elle tend à rendre constants le rhythme et l'intensité des contractions auriculaires et ventriculaires. Elle est la cause que, si le rhythme des excitations primaires du cœur se ralentit, une plus grande quantité de sang traverse le cœur, avec une force plus grande et une plus grande rapidité, pour se diriger vers les embouchures artérielles. Si le rhythme est accéléré au contraire, la même cause fait que la quantité de sang, la vitesse et la force du courant sanguin sont plus petites.

Nos expériences renferment de plus quelques leçons importantes pour l'étude ultérieure du cœur. Elles montrent qu'il n'est pas permis de tirer sans plus ample examen des conclusions de perturbations de l'activité rhythmique du ventricule, pour les appliquer aux perturbations primaires du rhythme des appareils automatiques. Ce n'est pas seulement la nature de la perturbation, c'est-à-dire le rapport de la durée des périodes successives, qui est en général, chez le ventricule, différente de celle qui s'observe au même moment à la racine du cœur. Mais le nombre des systoles ventriculaires, la fréquence par conséquent, peut aussi différer en ces deux endroits, en ce sens qu'une augmentation des systoles aux orifices veineux peut entraîner une diminution du nombre des pulsations du ventricule.

Comme les effets purement myogènes ici décrits doivent se faire sentir sans exception aucune à chaque battement du cœur, il faudra en tenir sérieusement compte dans toute analyse de l'activité cardiaque, soit normale, soit troublée. Cela sera surtout nécessaire quand on tâche de résoudre en leurs éléments les modifications du battement du cœur, produites par des influences nerveuses ou par des poisons. On ne pourra d'ailleurs pénétrer plus avant dans la connaissance de l'innervation cardiaque et des effets des poisons qu'a condition de ne plus se borner, comme jusqu'à présent, à l'observation et l'enregistration des mouvements du ventricule et des oreillettes. Il faudra littéralement atteindre le cœur dans sa racine. Or, il est parfaitement possible, comme je m'en suis assuré au moyen de la méthode de suspension, même sur des gre-

nouilles de taille assez petite, et la circulation étant entretenue, d'enregistrer simultanément les mouvements des veines, du sinus, des oreillettes et du ventricule, de telle sort qu'ils soient mesurables. La solution des problèmes nombreux et compliqués qu'il s'agit d'aborder ici ne rencontrera donc probablement pas des difficultés techniques insurmontables. J'espère être en mesure de communiquer sous peu quelques résultats obtenus par ce moyen.

SUR LA CONDENSATION ET LES PHÉNOMÈNES CRITIQUES DES MÉLANGES D'ÉTHANE ET DE PROTOXYDE D'AZOTE.

PAR

J. P. KUENEN.

1. Avant de communiquer les résultats de ces recherches je vais exposer succinctement les idées qui m'ont conduit à choisir ce sujet.

Mes recherches sur les mélanges [1]) reposent sur la théorie de M. VAN DER WAALS [2]). M. VAN DER WAALS représente les propriétés des mélanges au moyen d'une surface isothermique, dont les coordonnées sont: la composition x du mélange $(0 < v < 1)$, le volume v, et l'énergie libre ψ ($\psi = \varepsilon - t\eta$; ε = énergie, η = entropie, t = température). Sur cette surface existent des *plis* [3]), qui déterminent la coexistence de deux ou plusieurs phases. Les points de ces plis qui ont un plan tangent commun donnent les phases qui peuvent coexister à la température pour laquelle la surface a été construite; la pression correspondante est donnée par l'inclinaison du plan tangent: $\left(p = -\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)$. Les courbes doubles décrites par les points de contact des plans tangents dans leur mouvement de roulement sont les courbes *connodales*. Il peut arriver que les plis se terminent sur la surface elle-même (c. à. d. entre les plans $x = 0$ et $x = 1$,). Dans ce cas les phases coexistantes se rapprochent l'une de l'autre jusqu'à ce qu'elles coïncident au *point de plissement*. Pour étudier les plis de la surface, on peut se servir d'une projection sur le plan x, v. Cette projection se compose de l'axe des x entre $x = 0$ et $x = 1$, des deux axes des v correspondant à $x = 0$ et $x = 1$, enfin des courbes connodales avec ou sans points de plissement. On peut

[1]) KUENEN, *Arch. Néerl.*, XXVI pp. 354—422.

[2]) V. D. WAALS, *Arch. Néerl.*, XXIV pp. 1—56.

[3]) Pour la nomenclature, voir KORTEWEG, *Arch. Néerl.*, XXIV pp. 57—98.

joindre par des droites les points correspondants des courbes connodales. Le rapport des deux segments dans lesquels ces lignes sont divisées par une droite perpendiculaire à l'axe des x, soit $x = x_1$, représente le rapport des quantités des deux phases que l'on obtient en soumettant le mélange x_1 à la pression sous laquelle les deux phases peuvent coexister. Partant de là, nous pourrons aisément prévoir les phénomènes de condensation et critiques d'un mélange.

2. Nous ne nous occuperons ici que du cas bien simple où la surface ne présente qu'un pli, le pli vapeur-liquide, déterminant la coexistance d'une phase vapeur et d'une phase liquide. Ce pli a à peu près la direction de l'axe des x; son point de plissement, qui n'apparaîtra que si nous élevons suffisamment la température, ne coïncide pas nécessairement avec son extrémité, c. à. d. avec le point de la courbe connodale où la tangente est parallèle au plan ψv (parallèle à l'axe v en projection.) Ce dernier point a reçu le nom de *point de contact critique* [1]. Or, deux cas peuvent se présenter dans la position relative de ces deux points que nous représenterons par P et R: ou bien P est situé plus près du plan ψx (de l'axe des x) que R; ou bien c'est l'inverse qui a lieu.

3. Dans le premier cas la condensation d'un mélange a le caractère suivant. Au-dessous d'une température déterminée (*température de plissement* T_P), différente pour chaque mélange, la masse de la phase la plus dense augmente régulièrement pendant la compression; la pression s'élève en même temps que la composition et le volume des deux phases varient continuellement. Au-dessus d'une autre température (*température du point de contact critique*, ou simplement *température critique* T_R) la condensation est impossible. Pour des températures intermédiaires entre T_P et T_R la condensation prend le caractère suivant: par la compression la masse liquide augmente d'abord, mais atteint un maximum et diminue ensuite jusqu'à disparaître. C'est ce que nous avons appelé *condensation rétrogade de première espèce* (c. r. I) [2]. A mesure que nous nous rapprochons de la température du point de plissement, la quantité de liquide devient plus grande et la différence entre les deux phases diminue, ainsi qu'on le reconnaît à la diminution de netteté du ménisque. Il résulte de là qu'un mélange a un espace critique au lieu d'un point; cet espace est compris entre deux températures critiques.

---

[1]) KUENEN, *Arch. Néerl.*, XXVI p. 379.

[2]) KUENEN, *Arch. Néerl.*, XXVI pp. 378—379.

4. Les phénomènes prédits de cette façon, je les ai observés pour des mélanges d'acide carbonique et de chlorure de méthyle [1]), puis d'acide carbonique et d'air atmosphérique [2]). Les écarts avec les observations d'autres expérimentateurs, comme l'aplatissement et la disparition du ménisque en passant par l'espace critique, mais sans condensation rétrograde, ont été expliqués par un retard [3]), qui a été annulé pour la première fois dans mes expériences au moyen d'un petit agitateur en fer, introduit dans les tubes, et mis en mouvement par un électroaimant placé à l'extérieur.

5. Si P est placé de l'autre côté de R, il y a encore deux températures critiques, T_P et T_R, pour chaque mélange; mais l'allure de la condensation entre les deux n'est plus la même que dans le premier cas. Par la compression on fait apparaître une nouvelle phase, mais cette fois de volume plus grand [4]), donc une phase gazeuse, qui augmente d'abord, passe par un maximum, diminue ensuite et disparaît. C'est ce que nous avons appelé *condensation rétrograde de seconde espèce* (c. r. II)[5]). Près de la température de plissement T_P le ménisque liquide sera très aplati et peu distinct, et cela sera plus prononcé au commencement qu'à la fin de la condensation. Au-dessous de T_P la condensation est normale.

6. Ce second cas n'a pas encore été réalisé jusqu'ici. Je me suis demandé quelle était la raison de ce fait, et c'est en songeant à cela que j'ai été conduit à choisir le sujet de ce travail. Je me servirai dans cet exposé d'une autre représentation graphique, notamment de la représentation p, t. Dans un récent travail [6]) j'ai déduit les caractères généraux des courbes p, t de la théorie de M. VAN DER WAALS. Le dessin comprend 1° les *courbes de tension de vapeur* des deux substances compo-

---

1) KUENEN, *Arch. Néerl.*, XXVI pp. 382—385.

2) *Verslagen d. Kon. Akademie van Wetensch.* Amsterdam, 24 Juni 1893. Dans la livraison suivante, nous reproduirons cet article de M. KUENEN, ainsi que quelques autres du même auteur.

3) KUENEN, *Arch. Néerl.*, XXVI pp. 376—377 et 380—382.

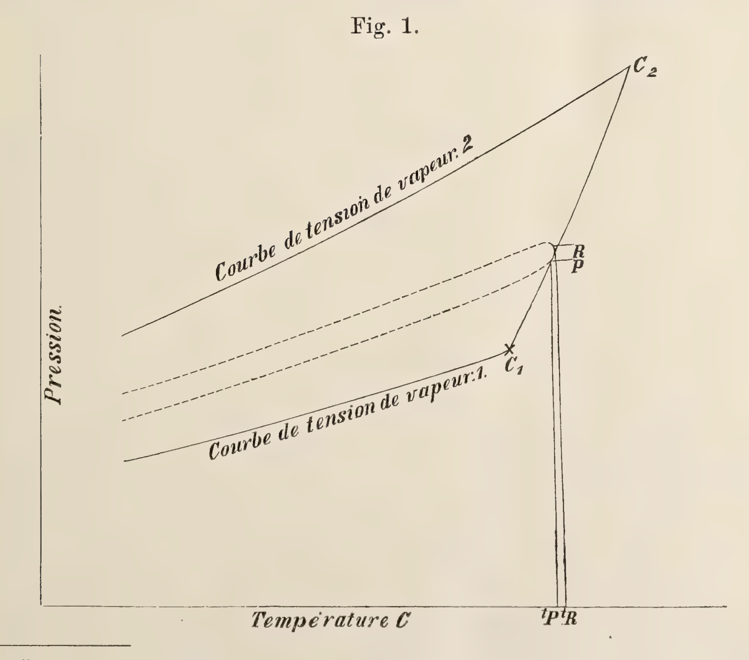
4) Pour que dans nos figures le volume pût décider de la disposition relative des deux phases il aurait fallu prendre pour unité de volume le volume de l'unité de poids. Dans ces conditions la phase à grand volume aurait été la plus légère, et c'est elle qui apparaîtrait au sommet du tube.

5) KUENEN, *Arch. Néerl.*, XXVI pp. 388—389.

6) KUENEN, *Kon. Akad. Amsterdam*, 29 Sept. 1894, pp. 90—99; voir la note [2]).

santes, 2° les *lignes limites* [1]) des mélanges ($x =$ constant) ayant la forme de noeuds; 3° la *courbe de plissement*, enveloppe des lignes limites et joignant les points critiques des deux substances. Le point de contact d'une ligne limite et de la courbe de plissement correspond au point de plissement P de la surface de VAN DER WAALS; le point de contact critique R est le point où la ligne limite a une tangente parallèle à l'axe des p. En suivant la ligne limite à partir de sa branche inférieure, nous atteindrons d'abord ou bien R ou bien P. Ces deux éventualités correspondent aux deux cas précités. Si P est situé au-delà de R nous avons c. r. I. (figs. 8, 9); si R est placé au-delà de P, nous avons c. r. II. (f. 10). Considérant maintenant les rapports entre les lignes limites et la courbe de plissement, nous reconnaissons que la question de savoir dans quelles conditions le second cas se réalisera, revient à savoir dans quelles circonstances la courbe de plissement — ou une partie de cette courbe — s'élèvera, tout en laissant les lignes limites à sa gauche (fig. 10). Or cette circonstance peut se présenter dans plusieurs cas. Lorsque les points critiques de quelques mélanges sont situés en dehors des tem-

Fig. 1.



[1]) La ligne limite d'un mélange représente les conditions (p, t) dans lesquelles il peut coexister avec une autre phase.

pératures critiques des deux substances, une partie de la courbe de plissement satisfera à cette condition. Toutefois cette occurrence n'est pas nécessaire. Il en sera encore de même si la substance qui a la plus haute température critique a en même temps les tensions de vapeur les plus grandes. C'est ce cas qui est représenté dans la fig. 1. R est placé au-delà de P. Entre les deux températures T_P et T_R le mélange, dont on a tracé la ligne limite, doit montrer la condensation rétrograde de deuxième espèce (c. r. II). Même si les courbes sont plus compliquées que ce n'est le cas dans la figure, C_1 C_2 satisfera néanmoins à la condition, au moins en partie.

7. Il n'y a que peu de groupes de deux substances qui conviennent pour le but que nous nous proposons d'atteindre. Les substances à basse température critique ont généralement une haute pression critique et une forte tension de vapeur. Et s'il n'en est pas ainsi, les différences sont souvent trop faibles pour que l'on puisse s'attendre à des résultats frappants. Je me suis arrêté finalement à *l'éthane*, une substance dont la pression critique est faible ($\pm$ 50 atm.) et dont la température critique est d'environ 34° C. Des combinaisons avec HCl, C_2H_2, N_2O, surtout la dernière, promettaient de bons résultats.

Pour cette dernière combinaison je m'attendais à voir se réaliser le cas de la fig. 1. Nous verrons que mon attente a été surpassée en ce sens que les mélanges présentent par hasard quelques propriétés intéressantes qui n'ont jamais été observées et rendent la représentation plus compliquée que celle de la figure 1. D'autre part le phénomène (c. r. II) dont l'observation faisait l'objet de ces recherches, a échappé jusqu'ici à toute investigation.

Préparation de l'éthane.

8. L'éthane a été préparé par l'électrolyse d'une solution concentrée d'acétate de sodium. Dans cette opération il se forme plusieurs autres substances, spécialement CO_2, O_2, C_2H_4, et quelques éthers [1]). Le gaz fut lavé dans l'acide sulfurique et une solution de soude caustique, et recueilli dans une grande bouteille (d'une capacité de 45 litres) contenant aussi de la soude caustique. De cette façon tout le CO_2 fut absorbé. A l'aide d'une pompe de compression à mercure de CAILLETET, faisant

---

[1]) KOLBE, *Lieb. Ann.*, LXIX, p. 279; WIEDEMANN, *Electricität*, II, p. 574.

partie de la collection d'instruments employés, au laboratoire de Leyde, pour les expériences à basse température, l'éthane a été liquéfié dans un petit réservoir en cuivre. Dans cette opération il passait encore une fois à travers de l'acide sulfurique fumant, de la potasse caustique, et de l'anhydride phosphorique. Afin de chasser les gaz permanents, j'ai laissé bouillir l'éthane liquide pendant qu'il était refroidi dans de l'acide carbonique solide. Les tubes furent remplis d'éthane pris à la phase liquide.

J'ai appliqué antérieurement le même procédé de purification à CO_2 et $CH_3\,Cl$ [1]).

Préparation du protoxyde d'azote.

9. Cette substance a été prise d'un des cylindres dans lesquels elle est introduite dans le commerce; elle fut conduite à travers des tubes à haute pression contenant du chlorure de calcium et de la potasse caustique; enfin séchée sur $P_2\,O_5$. La purification eut lieu comme pour le gaz précédent. Pendant l'ébullition du liquide, le réservoir pouvait être mis en communication avec une machine pneumatique, tandis qu'une soupape de sûreté à mercure empêchait l'air de pénétrer jusqu'au liquide.

Préparation des mélanges.

10. Les substances ainsi purifiées pouvaient être mélangées dans n'importe quelles proportions au moyen de l'appareil déjà décrit antérieurement [2]). Cet appareil est tout entier construit en cuivre et verre: on y pouvait faire le vide au moyen d'une machine pneumatique à mercure.

Méthode d'observation.

11. Les observations ont été faites à l'appareil de DUCRETET [3]). Les tubes de verre dans lesquels les gaz devaient être comprimés furent reliés à l'appareil précédent à l'aide de pièces rodées, et vidés et remplis à diverses reprises.

---

[1]) KUENEN, *Arch. Néerl.*, XXVI pp. 356, 359. J'ai vu dernièrement que M. OLSZEWSKI s'est servi de cette méthode de purification avant moi.

[2]) KUENEN, l. c. p. 369.

[3]) l. c. pp. 357, 366.

12. Les températures, toutes comprises entre 0° et 40° C., ont toutes été obtenues à l'aide d'un courant d'eau à travers un tube environnant les tubes d'observation.

13. Mon agitateur [1]), employé continuellement dans ces expériences, a été légèrement modifié. La petite tige de fer avec ses deux bouts d'émail, enfermée dans les tubes à haute pression, est restée la même; mais l'électro-aimant qui autrefois glissait sur le tube d'observation dans le courant d'eau, a été remplacé par une bobine plus grande, extérieure au bain de chauffage. De cette façon la température de la bobine n'influençait plus celle du bain, qui antérieurement était modifiée par le courant électrique. Cette bobine était actionnée par quatre éléments Bunsen ou deux accumulateurs.

Résultats obtenus avec l'éthane.

14. Afin de vérifier l'état de pureté des substances, elles furent d'abord mises séparément à l'épreuve. Le résultat de ces expériences fut que les gaz contenaient encore quelques impuretés, accusées par une légère augmentation de la pression, atteignant 0,56 atmosphères à 20°. Il est difficile de dire quelle est la masse des impuretés donnant pour un gaz une augmentation déterminée de pression à une température donnée; elle dépend non seulement du gaz considéré, mais encore de la nature de l'impureté elle-même. Dans une seconde préparation de gaz pur, j'ai refroidi l'éthane dans de l'éthylène liquide, bouillant à basse pression (— 110° C.), l'éthane lui-même étant en communication avec une machine pneumatique comme dans le cas du protoxyde d'azote. L'éthane ainsi obtenu était en effet plus pur: l'augmentation de pression n'était plus que de 0,43 atm. à la même température [2]).

15. La température critique a été déterminée avec beaucoup de soin: tout comme pour les mélanges, un agitateur avait été introduit dans le tube; la détermination pouvait donc être faite d'abord d'après les principes exposés à propos de mes observations relatives à CO_2 [3]). Les deux échantillons d'éthane avaient respectivement pour température critique

---

[1]) l. c. pp. 372 et ss.

[2]) Dans ses observations sur l'acide carbonique, ANDREWS trouva dans un cas analogue une augmentation de pression de plus de 2 atmosphères.

[3]) KUENEN, *Versl. Kon. Akad.* Amsterdam. 29 Oct. 1893. pp. 85—90; voir la note [2]) p. 24.

31°,95 C. et 32°,05 C. On déduit de là pour l'éthane pur une température critique de ± 32°,3. En introduisant une petite quantité d'air (¼ à ½ %) dans le tube, j'ai observé à 20° C. une augmentation de 2,7 atm., soit plus de six fois la valeur précédente; et maintenant la température critique était descendue à 31°,25. Ceci tend à faire admettre pour l'éthane pur une température critique de ± 32°,2 C., et pour l'impureté une proportion de beaucoup inférieure à 0,1 %.

16. Il n'est pas impossible que, pendant le remplissage des tubes, de faibles quantités d'air restent dans les gaz; car ils doivent traverser de longs tubes reliés par des joints, avant d'entrer dans le tube d'observation, d'où l'air était enlevé par épuisement. Le gaz aurait probablement été plus pur, si le remplissage avait eu lieu d'une façon plus directe; mais je préférais appliquer exactement la même méthode qu'en préparant les mélanges, afin de m'affranchir d'erreurs pouvant provenir de différences dans le degré de pureté.

17. La température critique de l'éthane, déterminée par d'autres observateurs, est un peu plus élevée. M. Dewar [1]) donne 35° C., M. Olszewski [2]) 34° C., M. Haenlen [3]) donne 32°—40°, probablement 34°,5 C. Dans ces dernières expériences des phénomènes de retard ont joué un rôle important, et le gaz ne pouvait pas être absolument pur; sans cela on aurait trouvé un point critique au lieu d'une région critique comme c'est le cas. M. Haenlen a employé la méthode de Gladstone, Tribe et Frankland [4]), en partant de C_2H_5I. M. Olszewski a obtenu son éthane au moyen de C_2H_5Zn. MM. Haenlen et Olszewski ont purifié leur gaz par ébullition à basse température.

Je ne connais pas la raison des discordances entre les valeurs des températures critiques. Peut-être sont elles en rapport avec les modes de préparation. Je suis d'ailleurs sur le point de reprendre mes expériences avec de l'éthane obtenu au moyen de C_2H_5I. Mais les écarts peuvent aussi tenir à la méthode de détermination de l'état critique. Il se peut fort bien que dans mes expériences j'ai trouvé une température critique plus basse, parce qu'en agitant le gaz j'ai rendu impossible tout retard.

---

1) Dewar, *Phil. Mag.*, [5], XVII p. 214.
2) Olszewski, *Bull. Ac. des Sc.* de Cracovie, 1889, p. 27.
3) Haenlen, *Lieb. Ann.*, CLXXXII p. 245.
4) *J. Chem. Soc.*, XLV p. 154; XLVII p. 236.

Résultats obtenus avec le protoxyde d'azote.

18. Ce gaz a donné des résultats analogues, sauf que l'augmentation de pression était plus faible : à 20^0 C. elle n'atteignait que 0,15 atm. = 11 cM. de mercure. L'impureté du gaz peut donc être estimée à moins de 0,0002; la température critique variait entre $35^0,95$ et $36^0,05$ C.; sa valeur réelle est probablement $36^0,1$ C.

19. M. VILLARD, qui a préparé du protoxyde d'azote pur par le même procédé [1]), donne comme température critique $38^0,8$ C. Toutefois cette valeur a été obtenue d'une façon indirecte, en mesurant les densités; la surface liquide disparaissait au-dessous de 38^0 C., mais la valeur exacte n'est pas mentionnée. Mon gaz doit avoir été très pur, à en juger d'après la régularité des phénomènes dans le voisinage du point critique. M. VILLARD rapporte que dans un tube en *U*, contenant deux quantités de N_2O, séparées par une colonne de mercure, une pression de quelques centimètres suffisait pour liquéfier complètement une des portions. Mais ce critérium n'est pas aussi sensible que celui dont j'ai parlé plus haut: l'augmentation totale de la pression depuis le commencement jusqu'à la fin de la condensation [2]).

20. La constance de mes résultats, et la petite proportion des impuretés restée dans les gaz employés, me permettent d'admettre dans les mélanges une influence des impuretés du même ordre de grandeur.

---

[1]) *C. R.* CXVIII p. 1096; *Journal de Phys.* [3] III. Oct. 1894. Dans une lettre M. VILLARD m'a communiqué que son estimation de la température critique a été trop élevée. En retournant un tube contenant N_2O à $36°,5$ C., la surface liquide disparaissait et le tube se remplissait d'un brouillard bleuâtre. Or, agiter le tube revient à le retourner plus d'une fois; il est donc naturel que j'aie trouvé pour la température critique une valeur inférieure à $36°,5$ C. Je n'ai pas observé de brouillard plus loin que $0°,2$ à $0°,3$ au-dessus de $36°,0$ C. Dans tous les cas le désaccord entre le résultat de M. VILLARD et le mien est ainsi réduit à quelques dixièmes de degré. Il résulte des densités mesurées par M. VILLARD que tout près du point critique N_2O se comporte d'une façon moins normale, pour ainsi dire, que l'acide carbonique. On serait tenté d'y voir l'influence de traces d'impuretés.

[2]) En remplissant un tube avec un gaz, que l'on comprime ensuite jusqu'à liquéfaction, on opère dans des conditions défavorables pour obtenir un corps pur, si on compare le résultat avec celui que l'on obtient en partant d'un liquide. Ainsi l'isopentane préparé par M. YOUNG (Phil. Mag. [5], XXXVIII, 1894, pp. 569—572) est remarquable de pureté, car il semble que l'augmentation de pression ait complètement disparu. Des expériences faites par BATTELLI et d'autres prouvent que même un liquide pur n'est pas facile à obtenir.

Résultats obtenus avec les mélanges.

21. Les mélanges soumis à l'expérience sont au nombre de cinq. Les compositions (x parties en volume d'éthane gazeux sous la pression d'une atmosphère) étaient 0,18, 0,25, 0,43, 0,55, 0,76. Les tables I à VII donnent la pression et le volume au commencement et à la fin de la condensation, à différentes températures. Les valeurs des volumes ne sont qu'approchées; elles sont exprimées comme fraction du volume sous 1 atm. à 0° C. Pour N_2O et C_2H_6 nous ne donnons qu'une valeur de la pression. Les tables VIII à X donnent les volumes pour les températures 20°, 25° et 26° C., déduits par interpolation graphique des valeurs observées.

Tables I à VII.

I. — N_2O

t	p	v_v	v_e
4,8	35,2	0,0206	0,0022
13,3	43,4	0,0161	
19,9	50,8	0,0125	
25,4	57,4^{5}	0,0103	0,0027
31,5	65,3	0,0076	0,0031
36,0	71,9	0,0047	

II. — C_2H_6

t	p	v_v	v_e
5,85	27,4	0,0248	0,0033
10,65	30,4^{5}	0,0215	0,0034
15,4	33,8	0,0184	0,0036
22,4	39,7	0,0140	0,0038
29,35	45,9	0,0103	0,0046
31,0	47,6	0,0089	0,0049^{5}
32,0	48,8	0,0064	

III. — Mélange 0,18 C_2H_6

t	p_1	p_2	v_v	v_l
2,85	35,34	35,55	0,0205	0,0026^{5}
11,8	43,57	43,91	0,0143	0,0029
19,05	51,48	51,81		
23,2	56,40	56,57	0,0094	0,0031
29,8	65,32		0,0052 (?)	

Tables (*suite*).

IV. — Mélange 0,25 $C_2 H_6$

t	p_1	p_2	v_v	v_l
5,4	37,48	38,07	0,0177	0,0027
13,2	45,08	45,59	0,0131	0,0029
18,3	50,53	51,22	0,0111	0,0031
22,2	55,12	55,63	0,0094	0,0032
26,9	61,38	61,35	0,0066	0,0038
27,6	62,87	62,93	0,0065 (?)	0,0043
28,15	63,36		0,0046	

V. — Mélange 0,43 $C_2 H_6$

9,8	40,59	......	0,0150	0,0030
14,3	44,96	45,57	0,0130	
18,6	......	......	......	0,0034
20,5	51,75	52,29	0,0096	0,0035
24,6	56,67	57,01	0,0073	0,0041
26,05	58,42		0,0055 (?)	

VI. — Mélange 0,55 $C_2 H_6$

6,4	35,59	36,86	0,0195	0,0036
11,35	40,02	41,05	0,0164	0,0038
18,4	47,02	48,06	0,0126	0,0043
25,4	54,87	55,46	0,0084	0,0050
26,05	56,12		0,0060	

VII. — Mélange 0,76 $C_2 H_6$

5,25	31,31	32,86	0,0217	0,0035^5
12,4	36,99	38,54	0,0173	0,0037^5
18,4	42,22	44,05	0,0140	0,0040^5
21,95	45,81	47,05	0,0118	0,0042^5
26,6	50,25	51,11	0,0092	0,0048
27,15	51,55	52,16	0,0083	0,0053
27,85	52,55		0,0066	

Tables VIII—X.

VIII. — Volumes à 20° (fig. 3)						
$x = 0,0$	0,18	0,25	0,43	0,55	0,76	1,0
0,0125	106	102	98^5	113	130	155
$0,0025^5$	30	32	35	42^5	41^5	37^5
IX. — Volumes à 25° (fig. 5)						
$0,0104^5$	87	78	70^5	84^5	98^5	126
$0,0026^5$	33	35^5	42	48	45	40
X. — Volumes à 26° (fig. 5)						
0,0101	85^5	73	58^5	69	92	99
$0,0027^5$	34	37	51	58	48	47

Les résultats ont été réunis dans les figures 2, 3, 4 et 5.

22. Dans les fig. 2 les axes des coordonnées sont p et t. Elle est analogue à la fig. 1; cette dernière toutefois suppose que les phénomènes soient aussi possible.

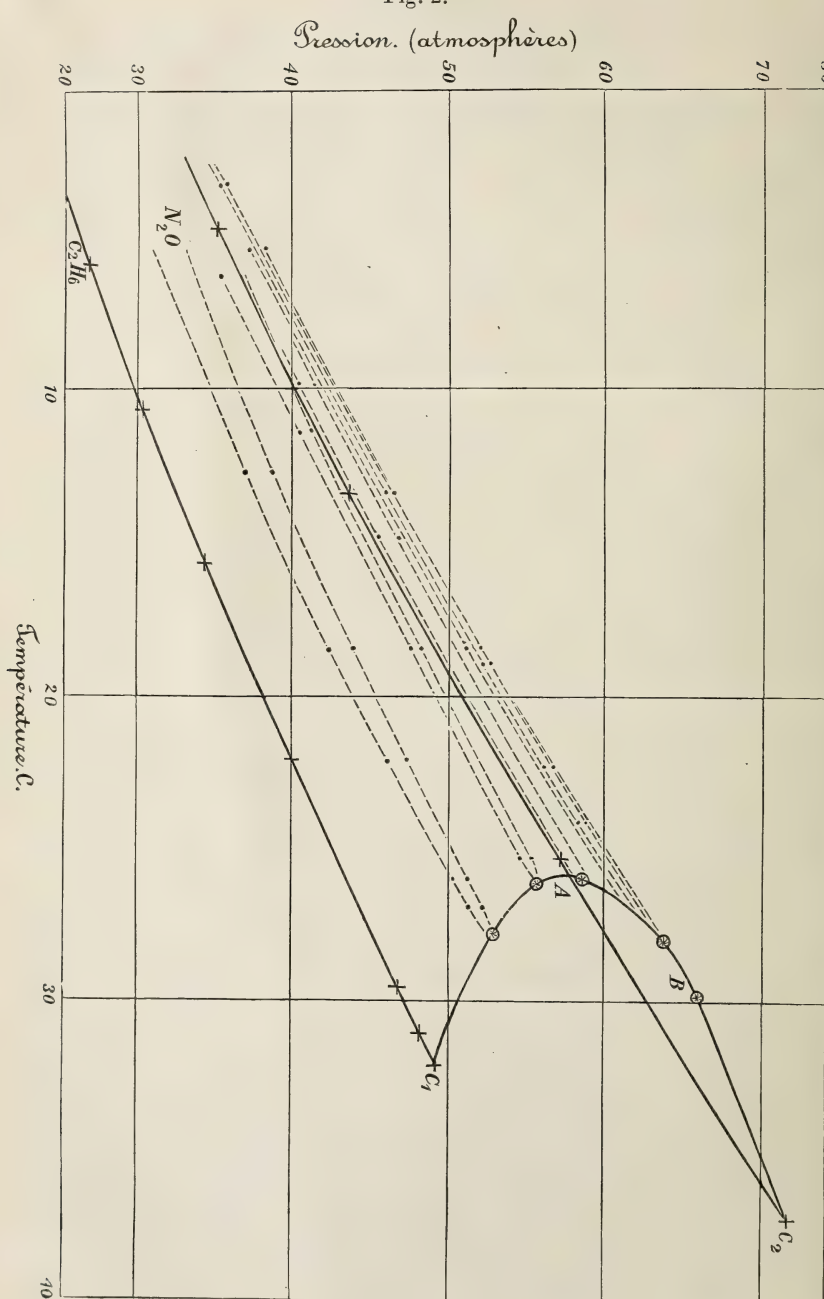
La courbe $C_2 H_6 - C_1$ est la courbe des tensions de l'éthane, $N_2 O - C_2$ celle du protoxyde d'azote. C_1 et C_2 sont les points critiques. $C_1 A B C_2$ est la courbe de plissement. Les courbes en forme de nœud sont les lignes limites des mélanges.

23. Il y a deux différences frappantes entres les figs. 1 et 2.

(1) Les températures critiques d'une partie des mélanges sont inférieures à celles des substances composantes. En ajoutant $C_2 H_6$ (32^0) à $N_2 O$ (36^0), la température critique est abaissée considérablement. Déjà pour un mélange contenant environ 0,1 de $C_2 H_6$, la température critique est descendue à 32^0: la même que pour l'éthane pur. Tous les mélanges contenant plus d'éthane que 0,1 ont leur température critique inférieure à 32^0. Par l'addition de $N_2 O$ la température critique de $C_2 H_6$ s'abaisse donc au lieu de s'élever. La température critique la plus basse ($\pm$ 25,8) correspond à un mélange contenant environ 0,4 d'éthane.

Un pareil cas n'a encore jamais été observé; la théorie de VAN DER

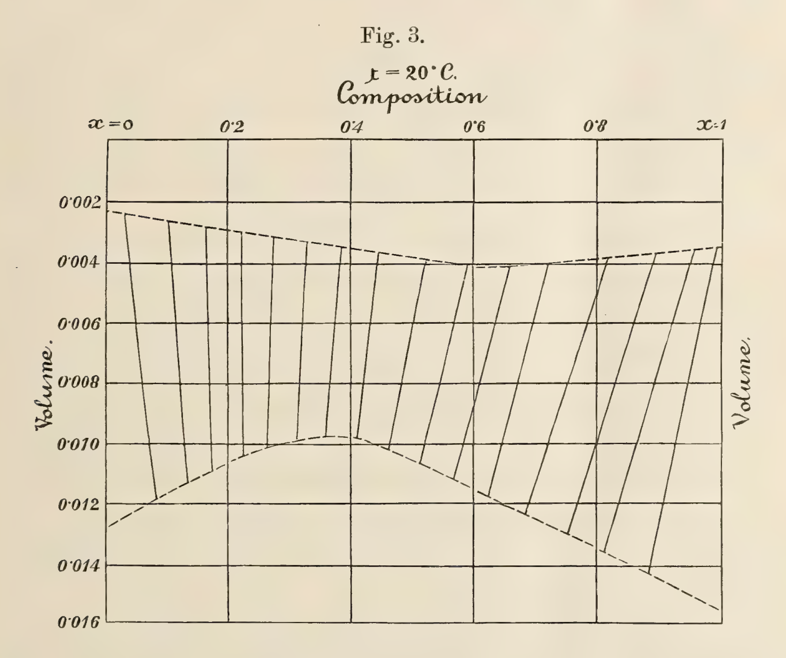
Fig. 2.


Pression. (atmosphères)
20
30
40
50
60
70
80
10
20
30
40
C_2H_6
N_2O
A
B
C_1
C_2
Température. C.

WAALS conduit à la possibilité d'une température critique non comprise entre celle des deux substances constituantes [1]).

24. (2). Il existe une seconde différence entre les figs. 1 et 2. Les lignes limites des mélanges ne sont pas toutes comprises entre les deux courbes de tensions de vapeur. Quelques-unes d'entre elles sont situées au-dessus de la courbe relative à $N_2\,O$. Il résulte de là qu'à chaque température correspond un mélange pour lequel la pression est maxi-

Fig. 3.



ma. D'après la figure ce maximum est compris entre les mélanges 0,18 et 0,25, soit ± 0,2. Les lignes limites des mélanges 0,18 et 0,25 coïncident presque; il résulte de là que le maximum de pression correspond pour toutes les températures considérées à peu près au même mélange. Si le mélange pour lequel la pression est maxima variait sensiblement avec la température, les lignes limites avoisinantes devraient s'entrecouper nettement. Si nous tâchons de tracer la courbe des tensions maxima nous devons la placer un peu au-dessus des courbes $x =$

---

[1]) Je ne connais qu'un seul exemple d'un mélange dont la température critique est supérieure à celles des éléments constituants; c'est un mélange de CO_2 et C_2H_2, observé par M. DEWAR (*Proc. Roy. Soc. of Lond.* XXX p. 543).

0,18 et $x = 0,25$, auxquelles elle sera presque parallèle. Nous l'appellerons *courbe maxima.*

25. Dans le voisinage de ce maximum les lignes limites présentent la remarquable propriété d'être très étroites; l'augmentation de pression pendant la condensation y est donc très faible. Pour le mélange $x = 0,18$ cette augmentation n'est que de 0,2 à 0,3 atm., valeur peu supérieure à celle trouvée pour le protoxyde d'azote pur [1]), et que nous pouvons donc négliger. Ceci est en plein accord avec la théorie; car si la pression est maxima (ou minima) les deux phases coexistantes ont même composition, de sorte qu'il ne peut pas y avoir d'augmentation de la pression durant la condensation. Pour fixer exactement la valeur du maximum il faudrait observer plusieurs mélanges voisins de $x = 0,2$; toutefois il est probable que les traces d'impuretés, contenues dans les éléments, rendraient la détermination incertaine.

26. L'existence d'un maximum (ou d'un minimum) de pression n'est pas à vrai dire un phénomène nouveau. MM. GUTHRIE [2]), KONOWALOW [3]), et d'autres l'ont observé avec divers mélanges. Toutefois ce maxima (ou ce minimum) n'a pas encore, que je sache, été poursuivi jusqu'au point critique. Dans les mélanges de M. KONOWALOW ce maximum semble parfois se déplacer avec la température, et disparaît probablement avant que la température critique soit atteinte. Les résultats précédents prouvent que cela n'est pas nécessairement le cas: la courbe maxima ne doit donc pas rencontrer la courbe des tensions de vapeur d'une des substances. Dans mes expériences elle rencontre la courbe de plissement en *B*.

27. L'inspection des figs. 3, 4 et 5 fait mieux comprendre ces résultats. Les courbes tracées dans ces figures donnent la relation qui existe

---

[1]) Les augmentations du second mélange (0,25) sont tant soit peu plus fortes: ±0,6 atm.; cela tient peut-être à une plus forte proportion d'impuretés; de sorte qu'en même temps les pressions sont probablement un peu trop élevées. Le maximum doit alors être plus rapproché du premier mélange, et voilà pourquoi j'ai admis ±0,20. Dans l'ensemble les augmentations de pression sont un peu irrégulières, ce qui n'est guère étonnant vu la difficulté des observations. On pourrait être tenté, en examinant les résultats, de conclure à un déplacement du maximum vers N_2O à mesure que la température s'élève; toutefois cette conclusion est peu certaine, de sorte que je préfère admettre la constance du maximum pour le mélange ± 0,2.

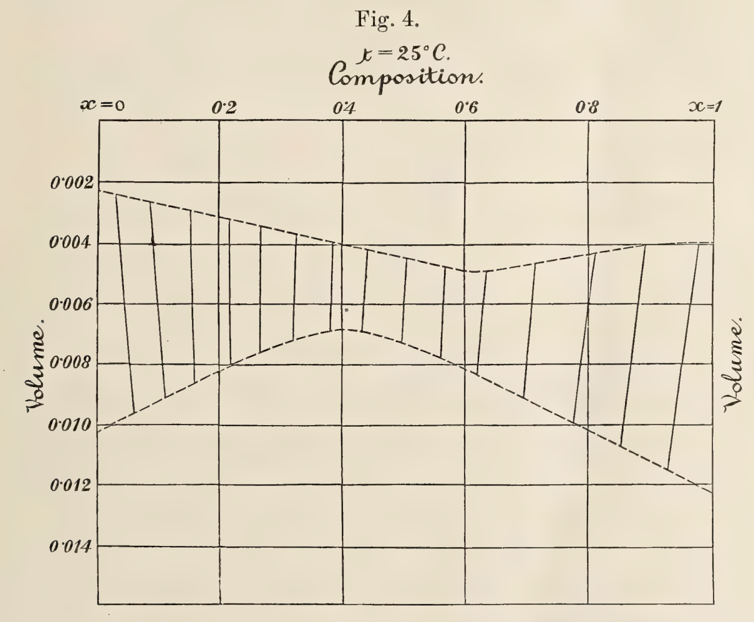
[2]) *Phil. Mag.* [5] XVIII pp. 510 et ss.

[3]) *Wied. Ann.* XIV p. 34.

entre la composition des mélanges et les volumes au commencement et à la fin de la condensation (voir § 1 et ss.); elles peuvent aussi être considérées comme les projections des lignes connodales du pli de la surface de VAN DER WAALS sur le plan *vmx*, ces figures correspondent respectivement aux températures 20^0, 25^0 et 26^0 C.

28. Si les phénomènes étaient tels que le représente la fig. 1, le pli deviendrait de plus en plus étroit du côté du plan C_2H_6 (x=1) à mesure

Fig. 4.



que la température s'élève. A 32^0 C., la courbe se détacherait de l'axe des v pour x = 1, et donnerait en ce point le point de plissement; au-dessus de 32^0, elle se rapprocherait de l'axe N_2O (x=0) et disparaîtrait à 36^0 (température critique de N_2O).

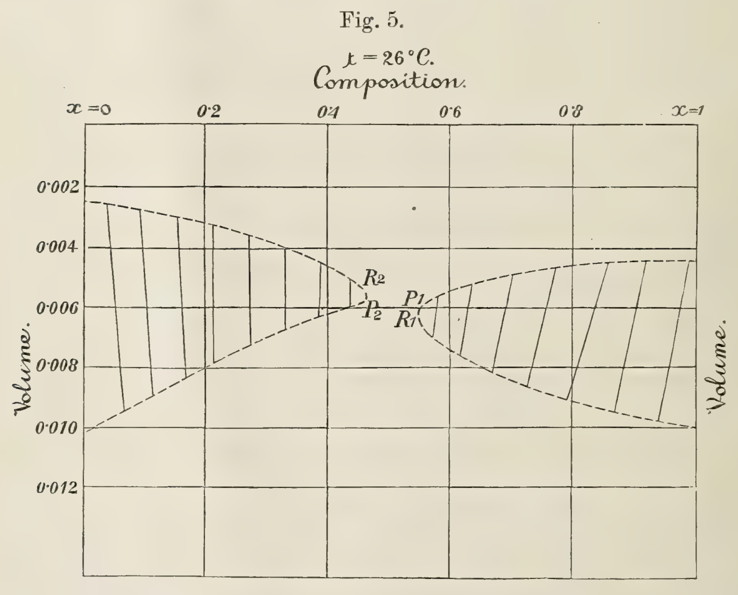
29. Telle n'est pas l'allure de la courbe. A mesure que la température s'élève, elle devient plus étroite près du milieu; aussi le pli se segmente-t-il en deux portions bien au-dessous de 32^0 C.: vers 25^0, 8, avec apparition de deux points de plissement (P_1 et P_2) [1]. A partir de

[1]) Dans deux mémoires intéressants (*Arch. Néerl.*, XXIV pp. 57—98, 295—368) M. KORTEWEG a étudié les propriétés géométriques des plis et points de plissement. Le cas actuel, formation simultanée de deux points de plissement du même genre, est discuté aux pp. 303—305.

ce moment les deux portions se retirent respectivement vers $x = o$ et $x = 1$. A 32^0 celle de droite disparaît sur $x = 1$; à 36^0 celle de gauche sur $x = o$. Au-dessus de 36^0 il n'y a plus de pli: la surface est convexe dans toutes les directions, et tous ses points représentent des phases stables.

30. Une pression maxima (ou minima) est indiquée, dans le plan v, x, par la circonstance suivante: qu'une des lignes joignant les deux phases coexistantes est parallèle à l'axe des v. De part et d'autre de cette ligne particulière, les autres seront dirigées de façon contraire (si la pression était minima, les directions des lignes seraient le contraire de ce qu'elles

Fig. 5.



sont dans le cas actuel). Pour tous les mélanges C_2H_6 et N_2O les inclinaisons de ces lignes sont très faibles. Elles sont plus grandes dans la portion de droite du pli; aussi l'augmentation de pression est-elle plus grande de ce côté que de l'autre. Dans les figs. nous avons exagéré les inclinaisons pour mieux faire voir leur direction.

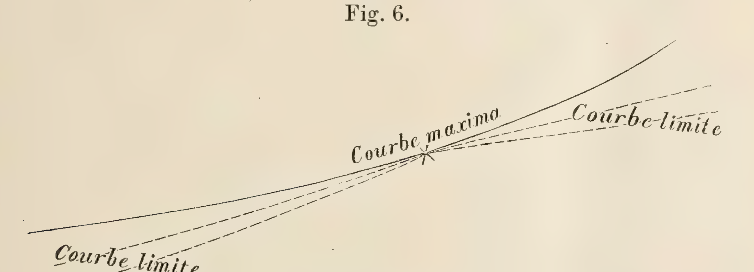
31. Les phénomènes critiques des mélanges sont plus simples que je ne m'y attendais. Tous les mélanges ont montré une condensation normale jusqu'au bout, et je n'ai pas pu déterminer, avec quelque certitude, une différence entre la température de plissement et la température critique. Je parlerai de la cause probable de cet insuccès après avoir

examiné plus en détail toutes les conséquences théoriques que l'on déduit des figs. 2, 3, 4 et 5 (voir § § 40—43).

Conclusions théoriques déduites des observations.

32. A. *Courbe maxima.* Il est facile de démontrer que la courbe limite d'un mélange doit toucher la courbe maxima par ses deux branches, ainsi que le représente la fig. 6. En chaque point de la courbe maxima

Fig. 6.



un pareil concours a lieu. Si le mélange maximum ne variait pas avec la température, sa ligne limite se réduirait à la courbe maxima elle-même.

33. La projection *p, t* ne convient pas du tout pour la représentation des lignes limites au voisinage de la courbe maxima. Car les lignes limites situées de part et d'autre du mélange maximum se superposent. Il est donc préférable dans ce cas d'introduire un troisième axe de coordonnées: l'axe des *x*, et de tracer les lignes *p, t* des mélanges chacune dans son propre plan. L'ensemble de ces courbes forme la surface *p, t, x*. Des sections faites dans cette surface perpendiculairement à l'axe des *t* donnent également des courbes affectant la forme de nœuds (courbes *p, x*), qui peuvent être considérées comme extension des courbes de M. KONOWALOW [1]), qui n'en donne que les branches supérieures. Une courbe *p, x* complète a été donnée par M. VAN DER WAALS dans son mémoire [2]).

34. La courbe maxima rencontre la courbe de plissement en *B*. Comme le montre la fig. 7, où les relations sont exagérées, la courbe maxima est tangente à la courbe de plissement [3]).

---

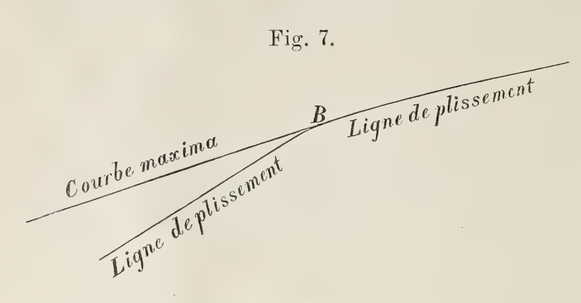
1) *Wied. Ann.* XIV p. 34.

2) *Arch. Néerl.*, XXIV p. 21.

3) M. VAN DER WAALS a démontré théoriquement (*Arch. Néerl.* T. XXX) que la courbe de plissement est continue en *B*, et que conséquemment *B* est le point de contact des deux courbes.

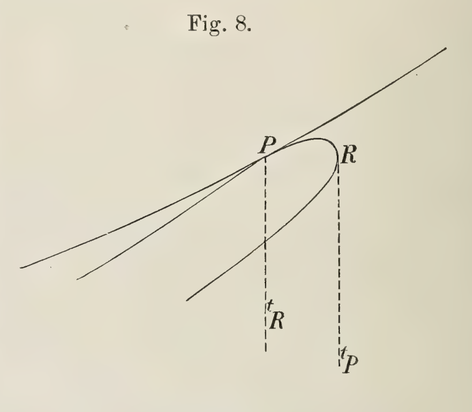
35. *B. Phénomènes critiques.* La courbe de plissement (fig. 2) se compose de trois parties, comprises entre les points critiques C_1 et C_2 et les points particuliers B et A. A est le point où la tangente est verticale, et où la température critique est minima [1]).

Fig. 7.



35. Dans la portion $C_2 B$ la position relative des lignes limites et de la ligne de plissement est celle de la fig. 8; P est situé au-delà de R_1 et les lignes limites touchent la ligne de plissement à sa droite. Les mélanges dont le point de plissement est compris entre C_2 et B, c. à. d. contenant moins de 0,2 de C_2H_6, doivent donc présenter la condensation rétrograde de première espèce(c. r. I) entre les températu- res t_P et t_R.

Fig. 8.



37. Dans la portion $C_1 A$ la position des courbes est telle que le représente la fig. 9. Les courbes limites sont placées à gauche, mais la courbe de plissement descend. P est au-delà de B. Les mélanges avec plus de 0,5 de C_2H_6 ont donc la c. r. I. entre t_P et t_R.

38. La portion BA satisfait aux conditions requises pour l'existence de c. r. II, comme le montre la fig. 10 (voir § 6.) La courbe de plissement s'élève, en laissant les courbes limites à sa gauche. R est au-delà de P. Dans cette région sont situés les mélanges dont la proportion de C_2H_6 est comprise entre 0,2 et 0,5.

Vu la forme compliquée des courbes, comparée au cas simple de la

[1]) Dans le même travail que ci-devant, M. VAN DER WAALS a encore démontré la continuité de la courbe de plissement en A.

fig. 1, la région où la c. r. II existe est beaucoup plus restreinte : BA au lieu de $C_1 C_2$. On voit aisément que cette région ne peut pas disparaître entièrement.

39. Ces conclusions peuvent paraître étranges ; mais elles deviennent plus évidentes si l'on examine les figs. 3, 4, 5, qui représentent les mêmes phénomènes d'une façon un peu différente. Si P est au-dessus de R, il y a c. r. I ; si P est au-dessous de R, il y a c. r. II. A l'origine, après la scission du pli, les points de plissement P_1 et P_2 sont situés de côtés différents des points correspondants R_1 et R_2. Dans la fig. 2, il y a donc c. r. I au-dessous de A et c. r. II au-dessus de A. Par l'élévation de la température le pli $P_2 R_2$ se contracte ; R_2 se rapproche de la courbe maximum, mais en même temps P_2 se rapproche de R_2, et au moment où le maximum atteint l'extrémité du pli, P_2 et R_2 coïncident. En ce moment il n'y a pas de condensation rétrograde : le mélange $x = 0{,}2$ se comporte en son point critique comme une substance simple. Cependant P_2 continue à s'élever, et par conséquent vient se placer un peu au-dessus de R_2 ; ce qui explique la c. r. I entre B et C_2. S'il n'y avait pas eu de maximum, la c. r. II aurait existé depuis A jusqu'en C_2.

Fig. 9.

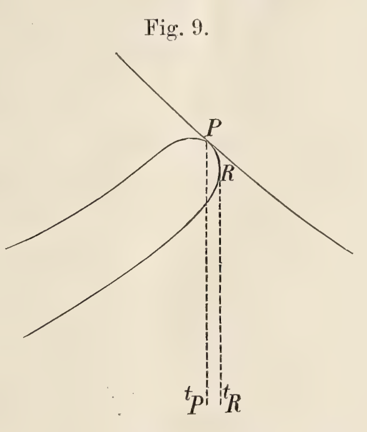
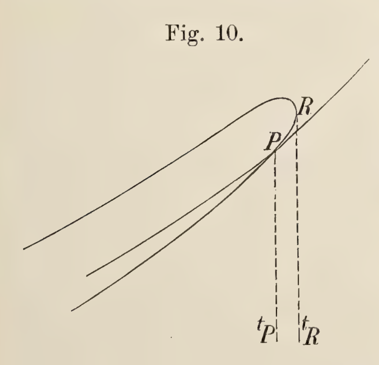


Fig. 10.



40. Comment se fait-il maintenant que dans mes expériences les mélanges n'aient rien montré de ces phénomènes, et se soient comportés presque comme des substances simples au voisinage de leur température critique ? (§ 31.) La raison me paraît évidente : j'ai fait remarquer combien l'augmentation de pression était faible, et combien les droites tracées dans la fig. 3 (§ 30) sont près d'être parallèles ; combien aussi les nœuds des lignes limites dans la fig. 2 (§ 25) sont étroits. Il va donc de soi que, comme l'indiquent les figs. 2 et 5, les points critiques P et R sont tout

près l'un de l'autre, et que par conséquent la différence entre la température de plissement et celle du point de contact critique (t_P et t_R) d'un même mélange, doit être très faible. D'après l'original de la fig. 2 j'ai estimé cette différence à 0,1^0 C. au maximum, et en certains points de la courbe de plissement, par exemple en *B*, elle doit être beaucoup plus petite. Pour établir une si faible différence de température, il aurait fallu une constance plus parfaite de la température que je ne pouvais l'obtenir au moyen de mon bain d'eau. Il restait de légères variations qui toutefois n'étaient pas nuisibles pour une détermination exacte de la température moyenne du phénomène critique. Je crois avoir ainsi expliqué suffisamment le désaccord entre la théorie et l'observation.

41. Il existe du reste une autre cause qui doit avoir contribué à la confusion des phénomènes purs, notamment l'influence de la pesanteur. M. GOUY [1]) le premier a fait remarquer l'importance de ce facteur, dans le cas de substances simples, au voisinage de la température critique, où la compressibilité est si grande. Dans le cas d'un mélange cette influence n'est pas aussi simple. Près du point de plissement il y a une région peu étendue dans laquelle il y a une confusion complète dans le phénomène de la condensation. A un certain moment la compression fait disparaître la surface liquide entre les deux phases, à quelque distance des extrémités du tube. De cette façon le phénomène de la condensation rétrograde est en partie caché, et peut l'être complètement si la différence entre les deux températures critiques est très faible [2]). Il serait donc avantageux d'étudier les phénomènes critiques dans des tubes horizontaux ou à peu près.

42. Dans cette région où la pesanteur joue un rôle si important, il n'est d'aucune utilitité d'agiter le mélange; au contraire l'équilibre, sur lequel la pesanteur a une grande influence, serait plutôt détruit par le mélange des diverses couches. Dans ce voisinage la seule chose que nous puissions faire serait d'attendre pendant un temps suffisamment long, et les expériences de M. GOUY sur des substances pures ont prouvé qu' ici „long'' est synonyme de „jours''; et encore une si longue attente

---

[1]) *Compt. Rend.* CXV p. 720. CXVI p. 1289.

[2]) KUENEN, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 25 Mei 1895. — Voir la note [2]), p. 24.

serait-elle inutile à moins que la température et le volume ne restassent absolument constants, ce qui est pratiquement impossible.

43. Bien que les phénomènes critiques spéciaux prédits par la théorie de M. VAN DER WAALS aient échappé jusqu'ici à toute observation, nous n'avons cependant aucune raison, je pense, pour douter de leur existence réelle, ou d'y voir une contradiction entre la théorie et l'expérience.

DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE SUR LA LUMIÈRE ÉMISE PAR UN CORPS.

PAR

P. ZEEMAN,

(*à Amsterdam*).

---

1. Il y a quelques années, des mesures relatives au phénomène de KERR m'ont conduit à l'idée qu'un champ magnétique pourrait changer la lumière émise par une flamme, et m'ont sollicité à en faire l'expérience. Au moyen d'une installation provisoire j'ai observé le spectre d'une flamme de sodium, placée entre les pôles d'un électro-aimant de RUHMKORFF. Le résultat fut négatif. Je ne serais probablement pas revenu de sitôt sur cette expérience, si je n'étais pas tombé il y a deux ans sur le passage suivant d'une notice de MAXWELL sur FARADAY (MAXWELL Collected Works II p. 790): „Before we describe this result we may mention that in 1862 he made the relation between magnetism and light the subject of his very last experimental work. He endeavoured, but in vain, to detect any change in the lines of the spectrum of a flame when the flame was acted on by a powerful magnet." Si un FARADAY [1]) a songé à la possibilité de cette relation, il n'était peut-être pas inutile de reprendre l'expérience, qui, je pense, n'a pas été refaite jusqu'ici [2]), en profitant des moyens actuels de l'analyse spectrale. Qu'il me soit permis d'exposer ici les résultats de mes recherches.

2. Je me suis servi d'un électro-aimant de RUHMKORFF de moyenne

---

[1]) Voir dans une prochaine livraison la description de cette expérience dans les termes mêmes employés par FARADAY.

[2]) Voir ma prochaine notice.

dimension. Le courant était produit par une batterie d'accumulateurs et atteignait le plus souvent 27 ampères, mais pouvait être poussé à 35. La lumière de la source lumineuse était analysée par un réseau de ROWLAND, d'une courbure de 10 pieds anglais de rayon, et de 14438 traits par pouce. J'observai le spectre primaire à l'aide d'une loupe de FRESNEL. Une fente facile à changer fut placée tout près de la source lumineuse, exposée à l'action de l'aimant.

3. Entre les pôles paraboloïdaux de l'électro-aimant passait la partie moyenne d'une flamme de Bunsen. Un morceau d'asbeste imprégné de sel plongeait dans la flamme; les deux raies *D*, vues à la loupe, se dessinaient nettes et fines sur le fond obscur. La distance des pôles était d'environ 7 mm. Sous l'action du courant les deux raies s'élargissaient notablement, et revenaient à leur largeur primitive après la rupture. L'action était instantanée et pouvait être observée aussi souvent qu'on le désirait.

4. J'ai remplacé le brûleur de Bunsen par une lampe oxy-hydrique. Comme au § 3 de l'asbeste imbibée de sel plongeait dans la flamme, qui s'élevait verticalement entre les deux pôles. Après fermeture du courant les raies s'élargissaient encore, jusqu'à prendre 2 à 3 fois leur largeur primitive.

5. La ligne rouge du lithium, employé sous forme de carbonate, présenta des phénomènes en tous points analogues.

6. Peut-être ne verra-t-on dans ce phénomène (3, 4, 5) rien de bien particulier. On peut, en effet, raisonner de la façon suivante : l'élargissement des raies d'un gaz incandescent provient d'une augmentation de température [1]). Or, sans doute, l'aimantation modifie la forme de la flamme (comme on peut le voir directement) donc aussi sa température. On serait donc tenté de voir là toute l'explication du phénomène.

7. Il ne paraît toutefois pas aussi simple d'expliquer une autre expérience. Un tube de porcelaine, émaillé à l'intérieur et à l'extérieur, fut installé horizontalement entre les pôles avec l'axe perpendiculaire à la ligne des pôles. Le tube avait 18 mm. de diamètre intérieur, et une paroi épaisse de 2 mm. sur 15 cm. de longueur. Ce tube [2]) portait à ses extrémités des pièces de métal, munies de plaques de verre à faces

---

[1]) Voir cependant PRINGSHEIM, (*Wied. Ann.* 45, p. 457, 1892).

[2]) PRINGSHEIM employa un tube analogue dans ses recherches sur le rayonnement du gaz, l. c. p. 430.

parallèles, et entourées de petits réfrigérants, dans lesquels passait un courant d'eau froide, qui, alors même que le tube de porcelaine était incandescent, refroidissait suffisamment le métal et les plaques de verre.

Tout près des plaques de verre les pièces de cuivre portent des tubes latéraux, que des robinets peuvent fermer.

Une grande flamme de Bunsen portait le tube à l'incandescence sur une longueur de 8 cm. La lumière d'une lampe électrique, distante de 2 m. de l'électro-aimant pour éviter l'action de ce dernier sur l'arc voltaïque, était réfléchie par un miroir métallique dans le tube, et reçue sur un réseau. Le spectre ainsi obtenu fut observé à l'aide d'une loupe installée sur les raies *D*. Cette installation peut se faire d'une façon très précise, car les raies lumineuses donnent par renversement de fines raies d'absorption. Dans le tube de porcelaine fut introduit un petit fragment de sodium, la lampe de Bunsen allumée, et le tube chauffé. Bientôt une vapeur colorée commença à remplir le tube, d'abord violette, puis bleue et verte, et enfin invisible à l'œil nu. Par l'élévation de la température la largeur de la région d'absorption dans le spectre diminuait rapidement. Cette absorption n'était forte que dans le voisinage des raies *D*, qui bientôt devenaient visibles. A ce moment les pôles de l'électro-aimant furent placés tout près du tube, leur distance devenant ainsi 24 mm. Les lignes d'absorption étaient maintenant assez nettes sur la plus grande partie de leur longueur; à l'extrémité inférieure cependant elles s'élargissaient, à cause d'une densité plus grande de la vapeur du sodium dans la partie inférieure du tube. En fermant le courant, j'ai vu les raies devenir immédiatement plus larges et plus sombres; et reprendre immédiatement leur nature primitive après la rupture.

L'expérience peut être reprise à volonté jusqu'à ce que tout le sodium ait disparu.

Cette disparition du sodium doit être attribuée surtout à une action sur l'émail du tube. C'est pourquoi dans la suite j'ai employé des tubes non-émaillés.

8. Pour l'expérience (7) on cherchera peut-être une explication dans la voie suivante. Certainement le tube n'avait pas la même température en haut qu'en bas, et la densité de la vapeur de sodium était notablement différente pour différents niveaux, comme le prouvait du reste la forme des raies *D* (7). Il devait donc nécessairement exister des courants de convection à cause des différences de températures entre les divers niveaux. Moyennant certaines hypothèses d'ailleurs très logiques on

trouve que sous l'action de l'aimant des différences de pression doivent prendre naissance dans le tube, différences du même ordre de grandeur que celles qui résultent de la différence de température.

C'est ainsi que les couches inférieures les plus denses p. ex. doivent être rapprochées du centre du tube, ce qui tend à élargir les raies. Leur largeur en un point dépend en effet surtout du nombre de particules incandescentes sur l'axe passant par ce point. Bien que cette explication ne soit pas exempte de difficultés, elle est cependant admissible.

9. Cette explication (8) ne peut toutefois plus s'appliquer à la modification suivante de l'expérience, faite avec un tube non émaillé, dont le diamètre intérieur était de 10 mm. et la paroi épaisse de 1 mm. au moins. La distance des pôles pouvait être réduite à 14 mm. Le tube fut chauffé au rouge éclatant au moyen d'un chalumeau. L'emploi d'un chalumeau et d'un tube plus étroit avait cet avantage qu'il était plus facile d'obtenir à tous les niveaux la même température. Cette température était plus élevée que dans l'expérience (7) et les raies *D* restaient constamment visibles [1]). J'ai attendu jusqu'à ce que la densité de la vapeur fut devenue partout la même, résultat auquel je suis même arrivé plus vite en tournant continuellement le tube; les raies d'absorption étaient maintenant partout également larges. En faisant fonctionner l'électro-aimant j'ai vu les raies s'élargir sur toute leur longueur.

10. J'aurais volontiers étudié l'influence d'une aimantation sur le spectre d'un corps solide. L'oxyde d'erbium a, d'après BUNSEN et BAHR, la remarquable propriété de donner par incandescence un spectre à raies lumineuses. Pour la forte dispersion dont je me servais, ces lignes n'étaient toutefois pas assez nettes.

11. Ces expériences 3 à 9 ont rendu de plus en plus probable que les forces magnétiques tendent à élargir les raies d'émission, donc aussi d'absorption d'une substance gazeuse. S'il en est ainsi, il faut que sous l'influence d'un champ magnétique, à côté des vibrations atomiques qui produisent le spectre ordinaire, prennent naissance des vibrations avec d'autres périodes. Je pense que la suite de la présente notice prouve suffisamment qu'il existe réellement une action spécifique du magnétisme.

12. D'après l'idée que je me suis faite de la nature des forces qui, dans un champ magnétique, agissent sur les atomes, il me semblait que

---

[1]) PRINGSHEIM l. c. p. 456.

[2]) KAYSER dans le Handbuch de WINKELMANN II, 1, p. 421.

pour un spectre à bandes d'absorption je n'observerais plus le phénomène que je venais de trouver pour un spectre à raies.

Il est en effet très probable que la différence entre ces deux espèces de spectres n'est pas seulement quantitative, mais qualitative [2]). Un spectre à bandes est produit par des molécules complexes; un spectre à raies par des molécules avec un petit nombre d'atomes, et dissociées. La suite de mes recherches à fait voir que l'idée que je me suis faite sur la cause de l'élargissement des raies était exacte en principe.

13. Un tube de verre, fermé par des plaques de verre à faces parallèles, a été installé entre les pôles de l'aimant RUHMKORFF, tout comme le tube de porcelaine du § 7. Une petite flamme d'un bec de gaz chauffait de l'iode enfermé dans le tube qui se remplissait d'une vapeur violette.

Le spectre d'absorption fut observé à la lumière électrique; c'était un spectre à bandes, eu égard à la basse température. La dispersion était si forte que dans les bandes on voyait plusieurs raies fines et obscures. En actionnant l'aimant je ne voyais, en contradiction avec les expériences au moyen de sodium, *aucun* changement dans les raies obscures.

L'absence du phénomène prouve que même dans la première expérience avec la vapeur de sodium (§ 7) les courants de convection étaient sans influence. Ces courants, produits par l'aimantation, qui pouvaient exister aussi dans le cas présent, étaient évidemment insuffisants pour produire un changement dans le spectre; et bien que je n'en pouvais rien voir à la forme des raies d'absorption (voir § 7), les bandes spectrales étaient cependant très sensibles aux changements de densité et de température.

14. Bien que les ressources dont je disposais ne me permettaient pas de faire autre chose qu'une mesure grossière, il me paraissait pourtant intéressant de déterminer approximativement la grandeur de la variation magnétique produite dans la durée d'une vibration. L'élargissement des raies D était, de part et d'autre, à peu près $^1/_{40}{}^{me}$ de leur distance dans un champ magnétique d'environ 10^4. Cela correspond à un changement positif et négatif d'environ $^1/_{40000}{}^{me}$ de la durée d'une vibration.

15. Voici quel est l'ordre des idées qui m'ont conduit à chercher s'il est vrai que dans un champ magnétique il existe un mouvement rotatoire de l'éther autour des lignes de force (KELVIN et MAXWELL), et si l'on doit se représenter le rayonnement lumineux comme produit par les

mouvements des atomes par rapport au centre de gravité des molécules. Dans ce cas la durée d'une vibration sera déterminée par les forces interatomiques, de sorte que sous l'influence des forces produites par l'aimantation entre l'éther et les atomes matériels, il pourra se produire des écarts de cette durée normale, dans les deux sens. Le signe de l'écart sera évidemment déterminé par le sens du mouvement, vu de la direction des lignes de force. L'écart sera d'ailleurs d'autant plus grand que le plan de vibration se rapprochera davantage d'une position perpendiculaire à ces lignes.

16. Je me suis fait plus tard une représentation plus nette du phénomène, en songeant à l'influence que peut avoir sur un système en vibration l'accouplement d'un autre, animé d'un mouvement de rotation rapide. Il y a une quarantaine d'années, Lord KELVIN a résolu le problème suivant [1]). Les extrémités d'une fine corde sont attachées aux deux extrémités d'une tige horizontale, animée d'une rotation uniforme autour d'un axe vertical passant par son milieu; une seconde corde, portant un point matériel, est attachée au milieu de la première. On demande quel est le mouvement du point matériel, dérangé de sa position d'équilibre. Si la vitesse augulaire est grande, la solution est assez simple. Des mouvements circulaires du point, exécutés en sens contraire, ont des périodes quelque peu différentes. Si l'on compare le pendule double à un atome lumineux et le mouvement de la tige à la rotation autour des lignes de force magnétiques, le résultat de la comparaison est évident.

Il va de soi que ces considérations ne présentent d'autre intérêt que de servir d'indication pour ce qui doit se passer dans des cas plus ou moins analogues. Je les communique cependant parce qu'elles ont constitué le point de départ de mes expériences.

17. La théorie électromagnétique de M. LORENTZ [2]) me semblait particulièrement propre à donner une véritable explication du changement magnétique de la durée des vibrations.

Dans cette théorie on admet que dans tous les corps il existe de petites masses électrisées, ou „ions”, dont les mouvements constituent tous les phénomènes électriques; les vibrations lumineuses seraient des vibrations de ces ions. L'état de l'éther est déterminé entièrement par la

---

[1]) *Proc. R. S.* 1856.

[2]) LORENTZ. *Arch. Néerl.* T. XXV; et Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden, 1895.

charge, la position et le mouvement de ces ions. Sur ces ions, se mouvant à travers un champ magnétique, agissent des forces comme celles dont nous venons de parler, et qui doivent donc aussi pouvoir expliquer un changement dans la durée des vibrations. M. LORENTZ, à qui j'ai exposé mes idées, a eu immédiatement la bienveillance de m'indiquer comment, dans sa théorie, on arrive aux équations de mouvement d'un ion dans un champ magnétique, et il m'a fait remarquer que, d'après sa théorie, les bords de la raie spectrale devaient être circulairement polarisés. La grandeur de l'élargissement déterminerait même le rapport de la charge à la masse de la particule exécutant les vibrations lumineuses considérées.

Cette conséquence particulièrement importante de la théorie de M. LORENTZ, savoir l'état de polarisation de la raie spectrale élargie par l'aimantation, je l'ai trouvée vérifiée par l'expérience (§ 20).

18. Etablissons maintenant les équations de mouvement d'un ion, vibrant dans le plan xy, dans un champ magnétique homogène, l'axe des z positifs donnant la direction de la force magnétique dont l'intensité est H. Nous choisissons le système des coordonnées de telle manière qu'une rotation de 90°, en sens contraire au mouvement des aiguilles d'une montre, et vue des z positifs, fasse coïncider les x positifs avec les y positifs. Soient e la charge (mesure électromagnétique) de l'ion chargé d'électricité positive, et m sa masse. Les équations de mouvement sont

$$\left.\begin{aligned} m\frac{d^2x}{dt^2} &= -k^2x + eH\frac{dy}{dt} \\ m\frac{d^2y}{dt^2} &= -k^2y - eH\frac{dx}{dt} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$ [1]

Le premier terme du second membre est la force élastique ordinaire, qui tend à ramener l'ion vers sa position d'équilibre; le second est la force provenant du champ magnétique.

Nous satisfaisons à ces relations en posant:

$$\left.\begin{aligned} x &= \alpha e^{st} \\ y &= \beta e^{st} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

pourvu que

$$\left.\begin{aligned} ms^2\alpha &= -k^2\alpha + eHs\beta \\ ms^2\beta &= -k^2\beta - eHs\alpha \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

---

[1]) Ce sont les équations du mouvement relatif.

Les quantités m, k, e, H sont des données.

Ce qu'il nous importe de connaître c'est la période T d'une vibration. Si $H = 0$, (3) donne

$$s = i \frac{k}{\sqrt{m}} = i \frac{2\pi}{T}$$

donc

$$T = \frac{2\pi\sqrt{m}}{k} \qquad (4)$$

Si H n'est pas nul, (3) donne approximativement

$$s = i \frac{k}{\sqrt{m}} \left(1 \pm \frac{eH}{2k\sqrt{m}}\right),$$

et si T' est dans ce cas la durée d'une vibration, on a

$$T' = \frac{2\pi\sqrt{m}}{k}\left(1 \pm \frac{eH}{2k\sqrt{m}}\right) \qquad (5);$$

de sorte que le rapport du changement de la période à la période initiale est

$$\frac{eH}{2k\sqrt{m}} = \frac{e}{m}\frac{HT}{4\pi} \qquad (6)$$

Supposons que les ions se meuvent en cercles, solution particulière du système (1), le mouvement en sens positif (c. à. d. dans le sens des aiguilles d'une montre pour un observateur placé du côté des z positifs) a une période légèrement plus petite que celui en sens négatif. Dans le premier cas cette période est déterminée par le signe inférieur de la valeur (4), dans le second cas par le signe supérieur.

La solution générale de (1) nous apprend que les ions peuvent aussi parcourir des orbites elliptiques, dont les axes tournent lentement.

Dans le cas général où le mouvement initial de l'ion est quelconque dans l'espace, on trouve facilement que la projection du mouvement sur le plan xy garde le même caractère. La projection du mouvement sur l'axe des z est une vibration simple ordinaire, qui ne dépend pas du mouvement dans le plan xy et n'a aucune influence sur elle, de sorte qu'elle n'est pas influencée par les forces magnétiques. Il va de soi que ces considérations sur le mouvement d'un ion ne sont encore qu'une esquisse d'une théorie des mouvements lumineux.

19. Figurons-nous un observateur qui regarde une flamme placée dans un champ magnétique, de telle manière que les lignes de force soient

dirigées vers lui. Si l'observateur pouvait suivre les ions (§ 18) dans leur mouvement il verrait ce qui suit. Il y a des ions qui se meuvent en cercle, et émettent donc de la lumière polarisée circulairement; si le mouvement a lieu à droite, la durée de la révolution sera plus grande que s'il n'y avait pas de champ magnétique, et s'il a lieu à gauche, il sera plus petit. Il y en a d'autres qui paraissent immobiles, mais qui en réalité se meuvent parallèlement aux lignes de force avec une période qui ne sera pas modifiée. Il y en a enfin qui semblent se mouvoir sur des ellipses dont les axes tournent lentement.

Pour trouver dans quel état se trouve l'éther par suite des mouvements des ions, on peut se servir de la règle suivante, déduite par M. LORENTZ de la théorie générale. Considérons dans une molécule un ion P, dont P_0 est la position d'équilibre, et animé de deux ou plusieurs mouvements simultanés, de telle façon que le vecteur $P_0 P$ soit à chaque instant la résultante des vecteurs $P_0 P$ correspondant aux mouvements simples; l'état de l'éther, à une distance suffisamment grande par rapport à $P_0 P$, est alors celui que l'on obtient en superposant les états qui seraient produits par ces mouvements élémentaires.

On déduit déjà de là qu'un mouvement circulaire d'un ion donne, en des point situés sur l'axe, de la lumière polarisée circulairement.

En second lieu nous pouvons, au lieu des orbites elliptiques, considérées plus haut, choisir une décomposition plus avantageuse pour arriver au but. On peut en effet décomposer le mouvement dont l'ion est animé avant l'existence des forces magnétiques, en une vibration rectiligne parallèle à l'axe des z, et deux vibrations circulaires, dextrogyre et lévogyre, dans le plan xy.

La première n'est pas influencée par les forces magnétiques; la période des secondes est modifiée.

Les vibrations produites par les mouvements des ions sont triées en tombant sur un réseau d'après la durée des vibrations; tout le mouvement sera ainsi séparé en trois groupes, et la raie spectrale formera un triplet. Dans tous les cas on pourra s'attendre à ce que la raie s'élargisse dans un champ magnétique et que les bords soient polarisés circulairement [1]).

---

[1]) J'ai vu dans la suite que STONEY, *Trans. Dublin*, *IV*, essaie d'expliquer d'une manière analogue, par la rotation des orbites elliptiques sous l'action de forces extérieures, l'existence de raies doubles et triples dans le spectre.

20. Une vérification de cette dernière conséquence peut-être considérée comme une preuve de l'exactitude de la théorie M. LORENTZ. Pour en faire l'épreuve je me suis servi de l'électro-aimant du § 2, mais en prenant cette fois-ci des pôles perforés; je l'ai placé de telle façon que la ligne des pôles passât par le milieu du réseau. J'ai observé les raies *D* à l'aide d'une loupe de FRESNEL, dans laquelle était tendu un fil vertical. Entre le réseau et la loupe j'avais placé le quartz quart d'onde et le nicol que j'avais employés antérieurement dans mes recherches sur la réflexion polaire normale sur un miroir aimanté [1]). Le quartz et le nicol étaient placés de telle façon qu'une polarisation dextrogyre était éteinte. Or nous venons de voir que la ligne spectrale élargie présente d'un côté une polarisation dextrogyre, de l'autre une polarisation lévogyre.

En faisant tourner l'analyseur de 90°, la lumière qui d'abord était éteinte reparaît, et inversément. Ou bien si l'on intervertit le sens du courant, et si le côté droit de la raie était d'abord visible, c'est la partie de gauche qui doit apparaître. Le fil de la loupe fut placé au milieu de la raie. En intervertissant le sens du courant on voyait la raie se déplacer nettement. Cette expérience pouvait être refaite à volonté.

21. Voici une petite modification de cette expérience. Sans rien changer à la position du mica, on tourne l'analyseur. Pour une rotation complète la raie s'élargit et s'amincit deux fois.

22. L'électro-aimant fut tourné de 90° dans un plan horizontal, à partir de la position du § 20; les lignes de force étaient maintenant perpendiculaires à la droite qui joint la fente au réseau. Dans ces conditions les bords des lignes spectrales élargies étaient polarisées *en ligne droite*, dans un plan perpendiculaire à cette ligne. Il doit en être ainsi d'après le § 19; car les cercles décrits par les ions autour des lignes de force sont maintenant vus dans leur plan.

23. Les expériences 20 à 22 peuvent être considérées comme une preuve que les vibrations lumineuses sont produites par le mouvement d'ions ainsi que M. LORENTZ l'admet dans sa théorie électro-magnétique. De l'élargissement mesuré (§ 14) on peut, au moyen de la relation (6), trouver le rapport $\frac{e}{m}$. On trouve qu'il est de l'ordre de grandeur 10^7 unités électromagnétiques par gramme. Il va de soi que cette consé-

[1]) ZEEMAN. *Verslagen Akademie*, 26 Januari 1895 et „Communications of the Leyden Laboratory" nr. 15.

quence de la théorie ne doit être considérée que comme une première approximation.

24. De l'expérience du § 20 on peut conclure si c'est l'ion positif ou l'ion négatif qui se meut. Dans le cas où les lignes de force se dirigent vers le réseau, ce sont les rayons dextrogyres qui ont la plus petite durée de vibration. On conclut de là, d'après le § 17, que ce sont les ions positifs qui se meuvent ou qui du moins décrivent l'orbite la plus grande.

25. Maintenant surtout que l'influence de l'aimantation sur les raies spectrales peut être interprétée dans la théorie de M. LORENTZ, l'étude ultérieure de ce phénomène présente beaucoup d'attrait. Il se présente immédiatement une série d'autres questions. Un ordre de recherches qui semble devoir être fertile en résultats c'est l'étude des mouvements d'ions de substances différentes, soumises à des températures et des pressions différentes et placées dans des champs magnétiques de différentes intensités.

Des recherches ultérieures devront aussi trancher la question de savoir jusqu'à quel point les grandes forces magnétiques que l'on admet exister à la surface du soleil, peuvent modifier les raies de son spectre.

Les présentes recherches ont été faites au Laboratoire de Physique de l'université de Leyde. Qu'il me soit permis de remercier ici son directeur, M. le Prof. ONNES, pour l'intérêt qu'il a témoigné à mon travail et pour les encouragements que j'ai reçus de lui.

L'ACTIVATION DE L'OXYGÈNE DANS L'OXYDATION LENTE DE LA TRIÉTHYLPHOSPHINE ET DE L'ALDÉHYDE BENZOIQUE.

PAR

W. P. JORISSEN.

Introduction et but des recherches.

Dans l'oxydation lente d'un grand nombre de substances, organiques pour la plupart, SCHÖNBEIN [1]) observa une „excitation (Erregung)" de l'oxygène, qui provoqua la formation d'ozone, ou grâce à laquelle des corps oxydables en présence furent oxydés. MM. KUHLMANN [2]), PHIPSON [3]), BERTHELOT [4]) KINGZETT [5]), FUDAKOWSKY [6]), PALMIERI, MANTEGAZZA, BELLUCCI [7]) et d'autres étudièrent l'„excitation" de l'oxygène lors de l'oxydation lente de divers corps.

C'est SCHÖNBEIN [8]) qui essaya le premier de déterminer la quantité d'oxygène excitée par une quantité déterminée de phosphore. Il y a peu de temps, des expériences de M. VAN 'T HOFF [9]) ont montré qu'un atome de phosphore rend actif environ un demi-atome d'oxygène [10]). On ne

---

1) Voir la liste des travaux dans E. HAGENBACH: Christian Friedrich Schönbein. Basel 1868.

2) *Compt. rend.* T. 41, pp. 470, 538. 1855.

3) *Compt. rend.* T. 43, p. 864. 1856.

4) *Bull. soc. chim.* Nouv. sér. T. 7, p. 109. 1867.

5) *Journ. chem. soc.* vol. 27, p. 511. 1874.

6) *Berl. Ber.* Bd. 6, p. 106. 1873.

7) Voir pour les travaux des trois auteurs nommés en dernier lieu la note de BELLUCCI: Sulla virtù ozonogenica degli olii essenziali. Perugia 1879.

8) *Journ. f. prakt. Chemie.* Bd. 53, p. 503. 1851.

9) *Zeitschr. f. physik. Chemie.* Bd. 16, p. 413. 1895.

10) SCHÖNBEIN (*Journ. f. prakt. Chemie.* Bd. 55, p. 11), dans une expérience que ne connaissait pas M. VAN 'T HOFF, en déterminant la teneur de la solution

peut voir ici l'existence d'un rapport simple entre les quantités d'oxygène dépensées dans l'oxydation et les quantités activées, parce que le phosphore donne plusieurs produits d'oxydation, et que l'oxygène n'est peut-être rendu actif que lors de la formation du produit d'oxydation primaire, inconnu jusqu'aujourd'hui [1]).

J'ai, à propos des expériences de M. VAN 'T HOFF sur le phosphore, étudié entre autres substances la triéthylphosphine et l'aldéhyde benzoïque, dans le but de déterminer le rapport en question.

I. Oxydation lente de la triéthylphosphine.

Déjà CAHOURS et HOFFMANN [2]) trouvèrent que la triéthylphosphine s'oxyde facilement, et qu'un morceau de papier, imprégné de cette substance et immergé dans de l'oxygène, provoque une explosion [3]). En fractionnant le produit qui prend naissance par oxydation lente à l'air libre, il fut possible d'obtenir l'oxyde de triéthylphosphine $(C_2H_5)_3PO$ [4]).

a. Détermination de la quantité d'oxygène, absorbée dans l'oxydation lente à l'air.

A cet effet, le liquide [5]) fut transvasé par succion dans des ampoules de verre (fig. 1) très fragiles et pesées. Les tubes capillaires *a* et *b* furent alors fermés à la lampe, nettoyés, et pesés de nouveau en même temps que les ampoules.

---

d'indigo employée, non seulement au moyen de chlorure de chaux, mais en outre au moyen de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, trouve qu'un atome de phosphore rend actif 0,8 atome d'oxygène. En admettant que SCHÖNBEIN ait employé le même chlorure de chaux dans l'expérience citée par M. VAN 'T HOFF, il s'ensuit qu'un atome de phosphore a activé la 0,6 atome d'oxygène.

[1]) Si cet oxyde est P_2O (BESSON, *Compt. rend.* 124, p. 763. 1897) la règle trouvée pour la triéthylphosphine et l'aldéhyde benzoïque est valable aussi pour le phosphore.

[2]) *Lieb. Ann.* Bd. 104, p. 11. 1857.

[3]) La triéthylphosphine ne s'enflamme pas seulement dans l'oxygène pur, mais en outre dans l'oxygène mélangé de 35% d'azote. J'ai vu s'enflammer un jour une petite quantité, qui avait été rapidement étalée sur la paroi d'un petit ballon rempli d'air.

[4]) HOFMANN, *Lieb. Ann.* Suppl. Bd. 1, p. 11.

[5]) Provenant des fabriques de KAHLBAUM et de SCHUCHARDT (préparé à l'aide de trichlorure de phosphore et de zinc-éthyle).

EXPÉRIENCE 1. Une ampoule renfermant 0,1765 g. de triéthylphosphine fut introduite dans un ballon rempli d'air; le col du ballon fut étiré en pointe capillaire. Quand le ballon eut séjourné quelque temps dans une chambre à température constante, le tube capillaire fut fermé au moyen d'une petite flamme, sans chauffer le ballon. Le poids du ballon fut déterminé, la température et la pression barométrique notées. Après que l'ampoule eut été brisée en agitant l'appareil et que le ballon eut été chauffé quelque temps à 30°, le tube capillaire fut ouvert sous l'eau dès que la température fut redevenue normale. Ce tube fut fermé à l'aide du doigt, les niveaux externes et internes étant les mêmes; et le ballon fut pesé, d'abord avec le liquide entré, puis complètement rempli [1])

	Poids [2])	Temp. [3])	Press. bar.
Après la fermeture	77,48 gr.	15,5°	769 mm.
Avec l'eau entrée	97,14	12,9	"
Complètement rempli	109,35		

Un simple calcul donne que 33,0 mgr. d'oxygène ont été absorbés par la triéthylphosphine. Le calcul donne, pour la formation d'oxyde 23,8 mgr.

EXPÉRIENCE 2. 0,1540 gr. de triéthylphosphine. C'est seulement après que l'oxydation eut eu lieu à la température ordinaire que la température fut portée à 30°.

Après la fermeture	29,62 gr.	18,0°	772 mm.
Avec l'eau entrée	50,35	15,3	767
Complètement rempli	181,43		

Oxygène absorbé 28,7 mgr., le calcul donne 20,9 mgr.

EXPÉRIENCE 3. 0,1570 gr. de triéthylphosphine. L'oxydation a eu lieu simplement à la température ordinaire.

Après la fermeture	33,83 gr.	20,5°	772,5 mm.
Avec l'eau entrée	55,27	11,4	750
Complètement rempli	224,29		

Oxygène absorbé 28,5 mgr.; le calcul donne 21,3 mgr.

EXPÉRIENCE 4. 0,3568 gr. de triéthylphosphine. Le tube capillaire

---

[1]) Voir VAN 'T HOFF. *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 16, p. 413.

[2]) Tous les poids ont été réduits au vide.

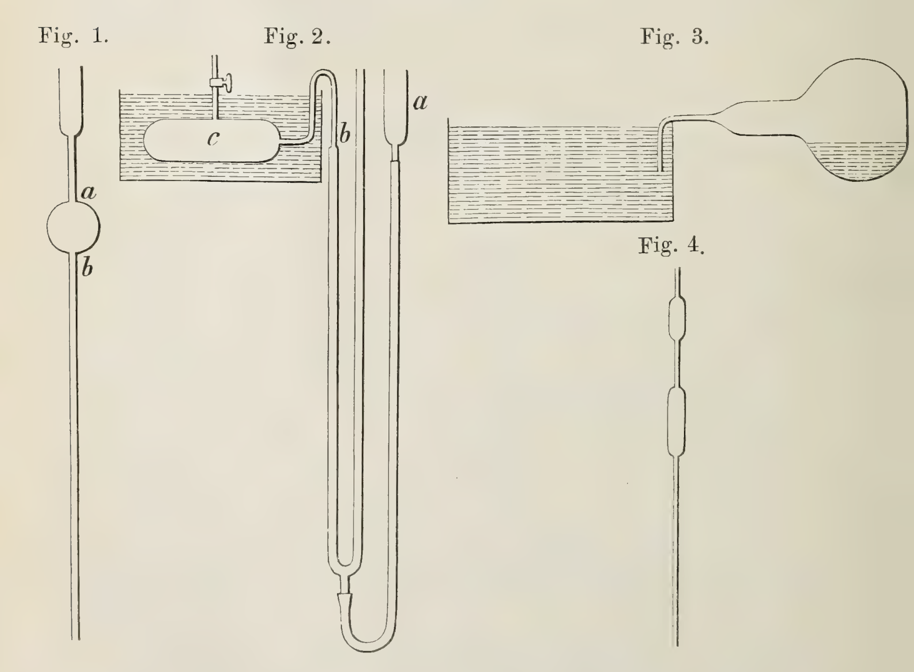
[3]) Le thermomètre était contrôlé.

du ballon fut recourbé à angle droit. Au moment de l'ouvrir sous l'eau, le ballon occupait la position représentée fig. 3. L'eau qui avait pénétré dans le ballon n'en pouvait donc plus sortir.

Après la fermeture	58,37 gr.	14,0°	756,5 mm.
Avec l'eau entrée	113,65	15,1	757,5
Complètement rempli	360,2		

Oxygène absorbé 77,9 mgr., le calcul donne 48,4 mgr.

Expériences 5—8. Dans ces expériences, la quantité d'oxygène absorbée fut calculée au moyen de la diminution de tension qui se produit lors de l'oxydation en espace clos. L'appareil employé (fig. 2) se composait d'un récipient de verre *c* (98,1 cm.^{3}), relié à un tube capillaire recourbé d'abord vers le haut et puis vers le bas, ce tube capillaire étant à son tour soudé à un manomètre rempli de mercure. Le récipient *a* permettait de ramener toujours le mercure au même point *b* du tube capillaire, ce qui fut toujours fait au moment de lire la tension. La triéthylphosphine fut introduite dans l'appareil au moyen d'une petite pipette



(fig. 4), et par le robinet dont il est muni. Ce robinet fut aussitôt fermé.

	Quantité de substance.	Diminut. de tension.	Temp.	Absorb.	Calc. pour l'oxyde.
Expérience 5	0,117 gr.	112 mm.	13 °	19,7 mgr.	15,8 mgr.
„ 6	0,153	150	16,5	26,1	20,7
„ 7	0,147	145	16,3	25,3	19,9
„ 8	0,136	135	0 [1])	24,9 [2])	18,4

J'ai négligé, dans le calcul des quantités absorbées, les tensions de vapeur de la triéthylphosphine et de son produit d'oxydation.

EXPÉRIENCE 9. Cette expérience avait pour but d'étudier le produit d'oxydation. 2,6988 gr. de triéthylphosphine, enfermés dans deux ampoules [3]) reliées entre elles (fig. 5), furent introduits dans un flacon laveur de NORBLAD, pesé à l'avance (fig. 6). On peut, en tournant le bouchon, fermer la communication avec l'air environnant. Le tube *a* fut relié à un réservoir d'oxygène, le tube *b* fut fermé au moyen d'un tube de caoutchouc pourvu d'une pince. En mettant le bouchon en place, les ampoules renfermant la triéthylphosphine furent brisées, et l'oxydation put commencer. Le tube *a* livrait passage à la quantité d'oxygène nécessaire, desséchée sur l'acide sulfurique. Comme cet oxygène renfermait cependant de l'azote, le flacon finit par être complètement rempli de ce dernier gaz. Le tube *b* fut alors ouvert, et un courant lent d'oxygène fut conduit à travers l'appareil, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus augmentation de poids. Cette augmentation fut de 0,566 gr. Le calcul donne, pour la formation d'oxyde, 0,366 gr.

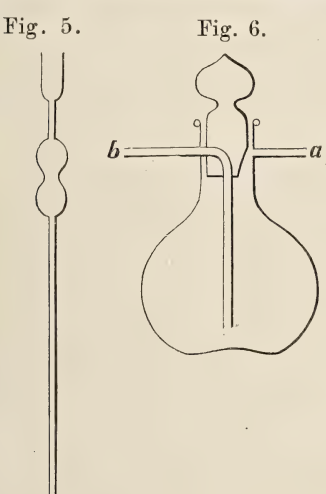


Fig. 5. Fig. 6.

Toutes ces expériences montrent donc que la triéthylphosphine absorbe, dans l'oxydation lente, plus d'oxygène qu'il ne répond à la formation de $(C_2H_5)_3PO$. On peut se figurer qu'outre la juxtaposition

[1]) J'observai des cristaux d'oxyde de triéthylphosphine. Ils se sont dissous à la température ordinaire dans le reste du produit de l'oxydation.

[2]) Il y a par erreur, dans ma communication des *Berl. Ber.* Bd. 29, p. 1707, 17,43 mgr. (c'est la quantité absorbée exprimée en cm³).

[3]) Une ampoule du diamètre voulu ne pouvait passer à travers le col du ballon.

d'oxygène, il y ait aussi intercalation d'oxygène entre l'éthyle et le phosphore, et qu'il y ait ainsi formation de l'éther éthylique de l'acide diéthylphosphinique.

b. Etude du produit d'oxydation.

Le produit d'oxydation obtenu dans l'expérience 9, qui possédait une odeur agréable, fut dissous dans l'eau jusqu'au volume de 50 cm^3. 25 cm^3 du liquide faiblement acide furent chauffés à 100^0 pendant quatre heures, avec 25 cm^3 d'une solution de baryte, dans un ballon fermé, à côté d'un ballon qui renfermait simplement 25 cm^3 de la même solution de baryte. Après refroidissement, les deux liqueurs furent titrées au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique (0,0920 norm.) Il fallut respectivement 2,75 et 50,88 cm^3, de manière que $2 . 48{,}13 . 0{,}092 = 8{,}856$ cm^3 de solution normale de baryte avaient été employés à la saponification de l'éther. Ceci donne par le calcul une quantité de $\begin{matrix} C_2H_5O \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} PO$ égale à $8{,}856 . \frac{150}{1000} = 1{,}328$ gr. Le produit d'oxydation avait un poids de $2{,}699 + 0{,}556 = 3{,}255$ gr. et renfermait donc 1,927 gr. $(C_2H_5)_3PO$. On tire de là par le calcul une quantité totale d'oxygène absorbé de $1{,}328 . \frac{32}{150} + 1{,}927 . \frac{16}{134} = 0{,}513$ gr. La quantité trouvée était de 0,556 gr. La différence provient peut-être de vapeur d'eau absorbée. L'oxyde de triéthylphosphine est en effet très hygroscopique.

c. Oxydation dans l'air de faible tension.

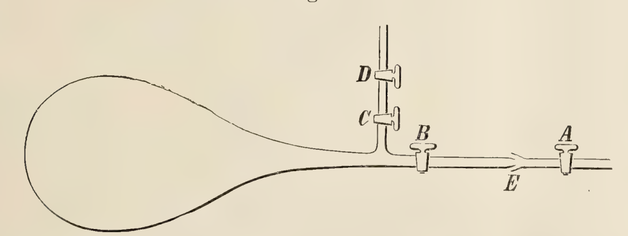
M. H. J. VAN DE STADT [1]) a trouvé que l'oxydation de PH_3 s'opère en plusieurs phases, et n'est simple qu'à une très forte dilution de l'oxygène. Il me paraissait donc important d'examiner comment se comporte la triéthylphosphine dans l'air de faible pression. Voici comment j'opérai.

Un récipient de verre (fig. 7) auquel étaient soudés les robinets *B*, *C* et *D*, fut relié au moyen d'une pièce rodée *E* à une trompe de GEISSLER. *C* fut fermé; entre *C* et *D* furent introduits au moyen d'une pipette

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 12, p. 323.

(fig. 4) 0,1278 gr. de triéthylphosphine, puis *D* fut également fermé. Après que *A* et *B* eurent été ouverts, la tension de l'air dans le récipient fut réduite à 119,9 mm. (temp. 15,0°). *D* fut alors fermé et *C* ouvert. La triéthylphosphine pouvait à présent s'oxyder. Au bout de trois heures, la pression, *B* étant ouvert, était de 112,8 mm. (temp. 15,0°); au bout de plus de cinq heures 112,1 mm. (temp. 15,2°), au bout de 22 heures 111,9 mm. (temp. 15,8°). Pour calculer la quantité absorbée d'oxygène, il faut connaître, outre la capacité du récipient (1272 cm³), la capacité de la portion de la trompe reliée au manomètre. Cette capacité fut déterminée comme suit. *C* fut fermé, *A* et *B* furent ouverts, et il fut fait le vide dans l'appareil jusque 1 mm. Là-dessus, *A* et *B* furent fermés, l'appareil fut détaché de la trompe, et je laissai entrer un peu d'air dans celle-ci par le robinet *A*. L'appareil fut de nouveau relié à la trompe, *A* fut ouvert, et je procédai à la lecture de la tension dans la

Fig. 7.



trompe. Elle était de 108,3 mm. Après que *B* eut également été ouvert, elle descendit à 20,7 mm. Soit x la capacité cherchée, alors

$$1272 \,.\, 1{,}0 + x \,.\, 108{,}3 = (1272 + x)\, 20{,}7\,;$$

d'où

$$x = 286{,}05 \text{ cm}^3.$$

Dans une deuxième expérience, les pressions furent respectivement de 1,0; 103,8 et 19,9 mm. D'où il résulte que

$$1272 \,.\, 1{,}0 + x \,.\, 103{,}8 = (1272 + x)\, 19{,}9\,;$$

et

$$x = 286{,}54 \text{ cm}^3.$$

La capacité totale de l'appareil et de la portion en question de la trompe est donc d'un peu plus de 1558 cm³. Il y avait au début 1558 cm³ d'air de 15° et 119,9 mm., à la fin il y en avait 1558 cm³ de 15,8° et 111,9 mm.; c'est à dire respectivement 233,1 et 216,8 cm³ de 0° et 760 mm. 23,3 mgr. d'oxygène avaient donc été absorbés. Le calcul donne pour l'oxyde 17,3 mgr.

La diminution de la tension de l'oxygène ne simplifie donc pas le processus d'oxydation.

d. Oxydation en présence d'un excès d'eau.

D'après CAHOURS et HOFMANN, la triéthylphosphine est insoluble dans l'eau. C'est ce que rapporte aussi KÉKULÉ [1]) qui cependant dit dans la même page: „Lässt man Sauerstoff, Chlor oder Schwefel u. s. w. auf die wässrige oder ätherische Lösung des Triäthylphosphins einwirken, so ist die Reaktion weit weniger heftig." La lenteur plus considérable de l'oxydation en présence de beaucoup d'eau vient également, comme il résulte des expériences suivantes, à l'appui de l'opinion que la triéthylphosphine est soluble dans l'eau. En effet, en l'absence d'eau, 0,147 gr. de ce corps étaient déjà complètement oxydés à 16° en $1\frac{1}{2}$ heure.

EXPÉRIENCE 1. Dans un petit ballon furent introduits 100 cm³ d'eau et une ampoule renfermant 0,3026 gr. de triéthylphosphine. Le reste du dispositif était comme dans l'expérience 4 (fig. 3) page 54.

Temps en jours.	Poids.	Temp.	Pression barom.
0	195,92 gr.	21,0°	760,5 mm.
7	236,70	16,0	761,5
14	238,70	19,0	773,5
21	— [2])	20,5	759,5

Complètement rempli d'eau 672,6 gr.
Oxygène absorbé en 7 jours 38,5 mgr., en 14 jours 40,0 mgr.
Le calcul donne pour l'oxyde 41,0 mg.

EXPÉRIENCE 2. 0,1010 gr. de triéthylphosphine, 50 cm³. d'eau.

0	84,70 gr.	19,1°	768,0 mm.
3	90,81	18,9	769,0
10	91,20	18,4	761,5
18	— [3])	20,0	761,1
75	94,73	17,7	764,5
83	96,78	17,1	777

Complètement rempli d'eau 253,88.
Oxygène absorbé en 10 jours 7,7 mgr., en 18 jours 11,4 mgr., en 83 jours 13,0 mgr.
Le calcul donne pour l'oxyde 13,7 mgr.

---

[1]) Lehrbuch der organ. Chemie. 1867. p. 469.
[2]) Quand j'ouvre le tube sous l'eau il en sort de l'air.
[3]) Il est sorti deux très petites bulles d'air.

Ces deux expériences montrent qu'en présence d'eau en excès le produit d'oxydation de la triéthylphosphine n'est que l'oxyde $(C_2H_5)_3PO$.

II. Activation de l'oxygène au moyen de triéthylphosphine.

Déjà HOFMANN [1]) rapporte de la monoéthylphosphine, „Die Dämpfe bleichen den Kork wie Chlor." KÉKULÉ [2]) écrit: „Das Triäthylphosphin oxydiert sich leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, unter starker Erwärmung und reichlicher Ozonbildung", tandis que M. VAN 'T HOFF [3]) trouva qu'elle décolore fortement l'indigo [4]). J'ai observé personnellement que la triéthylphosphine blanchit le liège à l'air et met en liberté l'iode d'une solution d'iodure de potassium. L'iode se combine à une autre portion de la triéthylphosphine et donne du $(C_2H_5)_3PJ_2$ incolore. La potasse caustique formée se laisse aisément déceler. Pour déterminer la quantité d'oxygène activée par une quantité déterminée de triéthylphosphine, j'ai suivi dans les grandes lignes les deux méthodes employées par M. VAN 'T HOFF dans son étude sur l'activation de l'oxygène par le phosphore.

PREMIÈRE MÉTHODE. Je déterminai combien de centimètres cubes d'une solution d'indigosulfate de soude du commerce furent décolorés à l'air par une petite quantité de triéthylphosphine, pesée dans un tube capillaire. La solution d'indigo avait été titrée au moyen du permanganate de potassium [5]) (en solution à peu près 0,01 norm.), et se trouvait à un tel état de dilution qu'une dilution ultérieure n'avait qu'une faible influence sur la titration [6]). L'élévation de la température ne modifiait également que très peu le résultat [7]). Toutefois on se demandera si la solution d'indigo est oxydée au même degré par l'oxygène du per-

---

1) *Berl. Ber.* Bd. 4, p. 433. 1871.

2) *Lehrbuch der organ. Chemie.* 1867. p. 469.

3) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 16, p. 416.

4) Voir pour la triéthylstibine: SCHÖNBEIN, *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 56, p. 354. 1852; Bd. 74, p. 334. 1858.

5) MOHR, *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 62, p. 208. 1854.

6) Voir SKALWEIT, Repertorium der analyt. Chemie. Bd. 4, p. 247. 1884.

7) L'expérience fut faite presque constamment à l'obscurité, afin d'éviter l'oxydation de l'indigo par la lumière. Cette oxydation est toutefois très faible. Voir SCHÖNBEIN, *Lieb. Ann.* Bd. 102, p. 136; EDER, *Monatshefte.* Bd. 6, p. 500.

manganate que par l'oxygène activé par la triéthylphosphine? C'est ce qui a été supposé dans les quatre expériences suivantes. Le résultat en fut corroboré par ce que donnèrent les expériences faites d'après la deuxième méthode. La question peut donc être résolue dans un sens affirmatif.

Expérience 1.

	A	B	C	D
Triéthylphosphine:	0,0194 gr.	0,0173 gr.	0,0199 gr.	0,0172 gr.
Temps en jours.	cm³ de solution d'indigo ajoutés (1 litre = 0,068 gr. *O*).			
0	20	20	20	20
4	10	10	10	10
6			5	
7	2	2		2
10	2	2	2	2
12			1	
13	1			
14		1	1	1
16	1			
	36	35	39	35

Les flacons furent chauffés à 30⁰. Il y eut alors, en 26 jours, encore décoloration de 7, 8, 8 et 8 cm³., avec une vitesse constante, qui fait songer à une deuxième cause d'oxydation de l'indigo. En tout 0,0738 gr. de triéthylphosphine ont donc décoloré à la température ordinaire 145 cm³ en 18 jours; et à 30⁰, en 26 jours, encore 31 cm³, qui nécessitèrent pour être oxydés respectivement 0,0099 gr. et 0,0022 gr. d'oxygène.

Expérience 2.

	A	B	C	D
Triéthylphosphine:	0,0200 gr.	0,0199 gr.	0,0168 gr.	0,0178 gr.
Temps en jours.	cm³ de solution d'indigo ajoutés (1 litre = 0,0830 gr. *O*).			
0	35	35	35	35
22	2	2	2	2
22—51	10	10	8	8

Pendant les 13 premiers jours, la température d'expérience était la température ordinaire, puis elle fut poussée jusque 30⁰. Un cinquième flacon renfermant 35 cm³ de solution d'indigo, mais sans triéthylphosphine, avait été traité de la même manière, à côté des autres flacons. Il se montra lors de la titration que 1 cm³ réclamait pour être oxydé seulement 0,021 mgr. d'oxygène, tandis qu'il en fallait 0,083 au début. Il y a eu ici oxydation de l'indigo, même en l'absence d'oxygène actif. M. le professeur J. Förster a eu la bonté de me communiquer, qu'à

ce qu'il a pu observer, ce sont des bactéries qui causent ces décolorations. Je n'ai pas examiné s'il y avait des bactéries en présence, mais j'observai des flocons flottant dans la liqueur, qui se montrèrent au microscope renfermer des champignons. Cette observation est d'accord avec une observation de M. BERTHELOT [1]), qui trouva qu'une solution diluée d'indigo, exposée pendant deux mois à l'air et à la lumière, ne se décolore pas. Mais alors apparurent des champignons, et la solution fut décolorée en peu de jours. En supposant que le développement des bactéries et l'oxydation d'indigo provoquée par eux avant la caléfaction à 30° peut être négligée, quand on la compare à l'oxydation ultérieure, on peut corriger le résultat des expériences 1 et 2. Nous arrivons donc à un résultat nouveau, confirmé par les expériences 3 et 4 et par les expériences instituées d'après la deuxième méthode. L'oxydation observée dans l'expérience 1 à 30°, oxydation de vitesse constante, est donc provoquée par les bactéries, tandis que l'oxygène activé est la cause de l'oxydation qui a lieu à température ordinaire. En réalité, cette dernière oxydation était déjà terminée au bout de deux semaines, quand on considère la lenteur de la décoloration pendant les derniers jours. L'expérience 2 doit être corrigée comme suit. On peut admettre que l'oxydation par l'oxygène actif était déjà terminée dans les deux semaines. La température avait été pendant neuf jours de 30°, de manière qu'il a pu y avoir aussi oxydation par les bactéries. La quantité oxydée se calcule au moyen de l'oxydation dans le flacon de contrôle. La titration montra qu'après caléfaction à 30°, il y avait eu dans ce flacon, en 91 jours, décoloration de 26,2 cm³. Cela veut dire, comme la vitesse de l'oxydation par les bactéries est à peu près constante, qu'il y a eu décoloration, en 9 jours, dans les quatre flacons, de $26{,}2 \,.\, \frac{9}{91} \,.\, 4 = 10{,}4$ cm³ [2]). Dans les quatre flacons il y a donc eu décoloration par l'oxygène actif de $140 - 10{,}4 = 129{,}6$, ce qui exige 10,8 mgr. d'oxygène. Le résultat de l'expérience 1 est donc que 0,0738 gr. de triéthylphosphine, en absorbant 0,01 gr. d'oxygène (en présence d'un excès d'eau) ont activé 0,0099 gr.; et le résultat de l'expérience 2 est que 0,0745 gr. de triéthylphosphine, en absorbant 0,0101 gr. d'oxygène, ont activé 0,0108 gr.

---

[1]) *Ann. chim. phys.* 3e série. T. 58, pp. 429 et 430. 1860.

[2]) Dans l'expérience 1 les bactéries ont décoloré à 30° en 28 jours 31 cm³ ou 10 cm³ en 9 jours.

Dans les deux expériences qui suivent, le développement des bactéries fut paralysé par l'addition d'acide sulfurique. D'après M. FÖRSTER il suffit à cet effet de 0,1%, ou mieux de 0,5‰.

EXPÉRIENCE 3. 0,0190 gr. de triéthylphosphine décolorèrent en 95 jours 25 cm^3 de solution indigotique; puis, en 50 jours, un peu moins de 5 cm^3. Un litre, qui renfermait 20 cm^3 d'acide sulfurique, exige pour son oxydation 0,0895 gr. d'oxygène. La triéthylphosphine a pu absorber 2,57 mgr. d'oxygène et a activé plus de 2,24 et moins de 2,66 mgr. Des champignons ne se sont pas développés.

EXPÉRIENCE 4. 0,1356 gr. de triéthylphosphine décolorèrent en 160 jours 200 cm^3 de la même solution, et ultérieurement, en 40 jours, moins de 10 cm^3. Ici encore je ne pus observer de champignons. La triéthylphosphine activa donc, tandis qu'elle avait absorbé 0,0184 gr. d'oxygène, 0,0179 à 0,0181 gr. de ce gaz.

DEUXIÈME MÉTHODE. Une certaine quantité de triéthylphosphine fut traitée, en ballon clos, en présence d'un excès d'indigosulfate de sodium et d'air, de la même manière que dans l'expérience 4 (figure 3).

EXPÉRIENCE 1. 0,3985 gr. de triéthylphosphine, 2,5 gr. d'indigosulfate de sodium, 25 cm^3 d'eau [1]).

Temps en jours.	Poids.	Température pendant l'expérience.	Pression barométrique et temp. à l'ouverture et à la fermeture.	
0	107,3 gr.	0—7°	752 mm.	7,0°
13	136,7	"	763,7	4,8
27	153,3	"	773,2	0,1
43	163,8	25°	754,3	5,0
94	165,5	"	757,6	14,6
103	183,0	50°	768,5	12,6
110	— [2])	"	767,3	16,7

Rempli d'eau 586,3 gr.

Quantité totale d'oxygène absorbé 0,1095 gr. d'oxygène; quantité absorbée par la triéthylphosphine 0,054 gr.; quantité activée 0,0555 gr.

EXPÉRIENCE 2. 0,1313 gr. de triéthylphosphine, 2 gr. d'indigosulfate de sodium, 50 cm^3 d'eau.

---

1) Il y a par erreur, dans ma notice des *Berl. Ber.* Bd. 29, p. 1708, 2 cm^3.

2) De l'air s'échappe.

Temps en jours.	Température pendant l'expérience.	Poids.	Pression barométrique et temp. à l'ouverture et à la fermeture.	
0	± 20°	116,44 gr.	19,1°	768,0 mm.
10	30	127,05	18,1	761,0
20	„	133,07	20,0	762,8
75	± 20	143,06	17,7	764,5
83	„	148,08	17,1	771

Rempli d'eau 500,96 gr.

Quantité totale d'oxygène absorbé 0,0353 gr.; quantité absorbée par la triéthylphosphine 0,0178 gr.; quantité activée 0,0175 gr.

Ces expériences montrent donc que la triéthylphosphine, dans l'oxydation lente, *active exactement autant d'oxygène qu'elle en absorbe.*

III. Oxydation lente de l'aldéhyde benzoïque.

Wöhler et liebig [1]), qui préparèrent les premiers de l'aldéhyde benzoïque à l'état pur, observèrent déjà qu'à l'air, dans l'oxygène humide ou sec, elle passe entièrement à l'état d'acide benzoïque cristallisé. Afin de contrôler cette observation, je déterminai la quantité d'oxygène qui absorbe une quantité déterminée d'aldéhyde benzoïque. L'aldéhyde, provenant de schuchardt, fut purifiée en la combinant au bisulfite, puis distillée dans un courant d'acide carbonique et séchée sur le carbonate de potassium. 0,5071 gr. de substance furent examinés, d'après l'expérience 4, fig. 3, dans l'oxygène sec et privé d'acide carbonique.

	Poids	Temp.	Press. baromètre
Après la fermeture	46,99 gr.	19,8°	752,7 mm.
Avec l'eau entrée [2])	106,3	21,6	770,6
Rempli d'eau	349,6		

Quantité d'oxygène absorbée par l'aldéhyde 0,0769 gr.; quantité calculée pour la formation d'acide benzoïque 0,0765 gr.

L'influence exercée par la lumière sur la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque est très considérable.

Déjà wöhler et liebig disent: „Im Sonnenlicht wird diese Umwandlung auffallend beschleunigt, sie beginnt dann schon in wenigen Augenblicken." Schönbein [3]) rapporte ce qui suit: „Von zwei gleichen Portionen Bittermandelöles, unter möglichst gleiche Umstände gebracht,

---

[1]) *Lieb. Ann.* Bd. 3, p. 253. 1832. — Ostwalds Klassiker nr. 22.

[2]) Ouvert au bout d'un mois.

[3]) *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 74, p. 331. 1858.

die eine aber in völligem Dunkel gehalten, die andere der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, war die letztere in wenigen Stunden zu Benzoësäurehydrat oxydiert, während hiervon in ersterer noch keine Spur nachgewiesen werden konnte."

CHASTAING [1]) conclut également de ses observations que „l'oxydation des aldéhydes [2]) est moindre dans l'obscurité qu'à la lumière" [3]). Il ajoute: „pendant le premier et le deuxième jour on peut parfois constater l'utilisation de radiations lumineuses antérieurement absorbées."

Voici comment j'ai montré que l'aldéhyde benzoïque s'oxyde dans l'obscurité [4]). Une ampoule de verre renfermant 0,2736 gr. d'aldéhyde benzoïque (contenant un peu d'acide benzoïque) fut abandonnée à l'obscurité complète, pendant six jours, dans un ballon fermé, en présence d'air. Ainsi se trouvait exclue toute influence d'un éclairage préalable. L'ampoule fut alors brisée à l'obscurité. Au bout de trois jours, l'aldéhyde se montra être complétement oxydée. Quand par caléfaction à 30^0 pendant quelques jours les dernières traces d'aldéhyde eurent été oxydées, le ballon fut ouvert sous l'eau.

	Poids	Temp.	Press. barométr.
Au début	21,03 gr.	12,0°	759,3 mm
Après ouverture sous l'eau	49,45	10,2	767,2
Rempli d'eau	202,8		

Quantité d'oxygène absorbée par l'aldéhyde 36,0 mgr.; c'est à dire 13,5 mgr. par 0,1 gr. [5]).

0,3909 gr. de la même préparation furent exposés de la même ma-

---

1) *Ann. chim. phys.* Série 5. T. 11, p. 194. 1877.

2) Il examina les aldéhydes acétique, benzoïque et cinnamique.

3) Voir pour l'influence de la lumière sur la vitesse d'oxydation: J. ARIËNS KAPPERS, Thèse inaugurale. Groningue, 1872; KINGZETT, *Journ. chem. soc.* (2). vol. 12, p. 511. 1874; HENRIQUES, *Chem. zeit.* 1895. p. 384; GROTOWSKY, *Pharm. Journ. and Trans.* 1871. p. 226.

4) Voici ce que SCHÖNBEIN rapporte pour l'acétaldéhyde (*Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 84, p. 407. 1861): „Allem Anschein nach verhalten sich Sauerstoff und Aldehyd in der Dunkelheit völlig gleichgültig gegeneinander." Un morceau de papier de tournesol bleu ne présenta pas trace de couleur rouge. M. EWAN (*Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 16, pp. 338 et 340) observa l'oxydation dans l'obscurité d'aldéhyde acétique mélangée d'oxygène, mais seulement quand la tension de l'oxygène était inférieure à 530 mm. Il est probable que tel n'a pas été le cas dans l'expérience de SCHÖNBEIN.

5) L'humidité relative dans la ballon, avant l'ouverture, a été supposée de $^1/_3$. Si elle était de $^1/_2$, la quantité d'oxygène absorbée par 0,1 gr. serait de 13,2 mgr.

nière à l'action de l'air, mais à présent à la lumière solaire. L'aldéhyde étalée sur les parois du ballon était évidemment oxydée au bout de quelque minutes. Après ouverture sous l'eau (sans caléfaction préalable à 30^0), je constatai une absorption de 47,0 mgr. d'oxygène; par conséquent de 12,0 mgr. par 0,1 gr. Un peu d'aldéhyde n'avait donc pas encore été oxydée. Mais l'expérience prouve qu'il n'y a pas plus d'oxygène absorbé qu'à l'obscurité. L'acide benzoïque formé dans cette expérience était légèrement coloré en jaune.

IV. Activation de l'oxygène au moyen de l'aldéhyde benzoïque.

Expériences qualitatives.

Déjà SCHÖNBEIN [1]) observa l'activation de l'oxygène par les aldéhydes [2]). Si, par exemple, il secouait de l'aldéhyde benzoïque avec de l'air à la lumière diffuse ou à la lumière solaire directe, de l'empois d'amidon ioduré qu'on y ajoutait bleuissait, et de même de l'acide indigosulfurique était oxydé et devenait acide isatinsulfurique. La même chose avait lieu quand ces substances étaient ajoutées d'avance à l'aldéhyde. SCHÖNBEIN admet que dans le premier cas l'aldéhyde benzoïque peut renfermer pendant peu de temps de l'oxygène à l'état actif. M. LUDWIG [3]) qui ne cite pas les recherches de SCHÖNBEIN, dit qu'il est porté à: „die Existenz einer sauerstoffreichen, organischen Verbindung zu vermuten, die vielleicht eine gewisse Analogie mit den entsprechenden schwefligsauren Verbindungen der Aldehyde haben konnte.” Si l'on mélange aussitôt la substance qui doit être oxydée par l'oxygène actif avec l'aldéhyde, on peut laisser hors de considération le „übertragbaren Sauerstoff” de SCHÖNBEIN et la „sauerstoffreiche Verbindung” de M. LUDWIG [4]).

J'observai encore l'oxydation de ferrocyanure de potassium à l'état

[1]) *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 74, p. 328. 1858; Bd. 84, p. 406; 1861. Bd. 105, p. 226. 1868.

[2]) Il examina les aldéhydes acétique, valérique et benzoïque.

[3]) *Berl. Ber.* Bd. 29, p. 1458. 1896.

[4]) SCHÖNBEIN dit, à propos de la triéthylstibine et des corps analogues: „in ihnen lässt sich kein $\overset{\circ}{O}$ als solches anhäufen.” *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 74, p. 334. 1858.

de ferricyanure au moyen d'aldéhyde benzoïque [1]) et d'air [2]). Un peu d'aldéhyde, secouée avec de l'air pendant quelques secondes à la lumière solaire, provoque l'oxydation en question. L'addition de nitrate d'argent précipite un mélange de ferrocyanure d'argent blanc et de ferricyanure d'argent brun rouge. Le ferricyanure peut être dissous dans l'ammoniaque et reprécipité par l'acide sulfurique dilué. Comme la lumière solaire décompose la solution de ferricyanure de potassium [3]), je ne mélangeai pas dès l'abord la solution de ferrocyanure de potassium à l'aldéhyde. Traité, à la lumière diffuse ou à l'obscurité, par l'aldéhyde et l'air, le ferrocyanure de potassium s'oxyde bien plus lentement.

Expériences quantitatives. Premier méthode.

Expérience 1. Un flacon renfermant de l'air, de l'indigosulfate de sodium et de l'aldéhyde fut exposé pendant le jour à la lumière diffuse ou à la lumière directe du soleil [4]). A côté de ce flacon, un deuxième, rempli d'air et de solution d'indigo, fut traité d'une manière identique. 0,0300 gr. d'aldéhyde benzoïque [5]) décolorèrent en 72 jours 57 cm^3 de la solution d'indigo, qui a pu absorber 4,87 mgr. d'oxygène. La solution d'indigo dans le flacon de contrôle absorba 0,83 mgr. d'oxygène. L'aldéhyde, en absorbant de 3,96 à 4,05 mgr. d'oxygène, en a donc activé 4,04 mgr.

Expérience 2. 0,1094 gr. de la même aldéhyde, traités de la même manière, décolorèrent en 123 jours 186 cm^3 de la même solution d'indigo, qui put absorber 15,9 mgr. d'oxygène. La solution du deuxième flacon absorba 0,9 mgr. d'oxygène. L'aldéhyde a donc activé, en absorbant de 14,4 à 14,8 mgr. d'oxygène, 15,0 mgr. de ce gaz.

---

[1]) Et d'aldéhyde propionique.

[2]) Schönbein (*Phil. Mag.* (3). Vol. 27, p. 384. 1845), observa déjà que l'ozone oxyde une solution de ferrocyanure de potassium, en donnant du ferricyanure de potassium et de la potasse caustique.

[3]) Eder, *Monatshefte.* Bd. 6, p. 495. 1885; Vogel, *Chem. Centralbl.* 1871. p. 144; Chastaing, *Ann. chim. phys.* (5). T. 11, p. 203. 1877.

[4]) Afin d'accélérer l'oxydation (p. 67 et 68) et de paralyser le développement des bactéries. Voir, entre autres, Marshall Ward, Action of Light on Bacteria and Fungi; *Chem. News.* vol. 70, p. 228. 1894.

[5]) 0,1199 gr. furent dissous de manière à donner 100 cm^3; il fut pris 25 cm^3 de cette solution. 0,1 gr. de cette aldéhyde benzoïque = 13,2 à 13,5 mgr. *O*; voir p. 68.

DEUXIÈME MÉTHODE. EXPÉRIENCE 1. (0,2531 gr.) d'aldéhyde benzoïque, 90 cm^3 d'eau [1]), 1,500 gr. d'indigosulfate de sodium, 10 cm^3 d'acide sulfurique dilué et de l'air, furent traités en ballon fermé d'après l'expérience 4 (fig. 3). L'expérience eut lieu en grande partie dans l'obscurité, à la température ordinaire ou à 30°, pendant 36 jours.

	Poids	Temp.	Press. barométr.
Lors de la fermeture	199,6 gr.	18,3°	763,4 mm.
Après ouverture sous l'eau	207,1	18,9	760,1

Le poids du ballon rempli d'eau, après que le contenu eût été transvasé dans un ballon jaugé de 250 cm^3, était de 771,2 gr.; c'est à dire, avec les substances dissoutes, de 773,6 gr. Il y avait donc eu absorption de 15,0 mgr. d'oxygène. La titration de la solution d'indigo au moyen de permanganate de potassium montra que 7,4 mgr. d'oxygène avaient été absorbés; l'aldéhyde en avait donc absorbé 7,6 mgr. L'influence de l'aldéhyde benzoïque en présence sur la titration est très faible quand on titre rapidement.

EXPÉRIENCE 2. (0,2102 gr.) d'aldéhyde benzoïque, 0,939 gr. d'indigosulfate de sodium, 70 cm^3 d'eau et de l'oxygène furent exposés pendant 17 jours, à la température ordinaire, à la lumière diffuse et parfois à la lumière solaire.

	Poids	Temp.	Press. barométr.
Lors de la fermeture	108,54 gr.	19,0°	762,0 mm.
Après ouverture sous l'eau	124,95	14,1	764,5

Le poids du ballon rempli d'eau, après que le contenu eût été transvasé dans un ballon jaugé, était de 242,4 gr., c'est-à-dire avec les substances dissoutes de 243,5 gr. La titration montra que 8,5 mgr. d'oxygène avaient été absorbés par la solution indigotique. L'aldéhyde avait donc absorbé, comme 17,4 mgr. avaient été fixés en tout, 8,9 mgr. d'oxygène. L'oxydation de l'indigo par la lumière solaire ne peut, en vertu de ce qui précède, avoir été que peu importante. Ces expériences montrent donc QUE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE ACTIVE, DANS L'OXYDATION LENTE, EXACTEMENT AUTANT D'OXYGÈNE QU'ELLE EN ABSORBE [2]).

---

[1]) Solubilité de l'aldéhyde benzoïque dans l'eau 1 : 300; FLÜCKIGER, *Arch. d. Pharm.* (3). Bd. 7, p. 103. 1875.

[2]) Une expérience avec l'aldéhyde propionique donna un résultat analogue. Il n'en fut pas de même de deux autres expériences, probablement par suite de la présence de bactéries. Ces expériences sont en train d'être répétées.

V. Expériences de SCHÖNBEIN, TRAUBE et BODLÄNDER sur l'oxydation lente des métaux.

a. SCHÖNBEIN [1]) a émis l'hypothèse que dans l'oxydation lente du phosphore, des métaux etc., „der neutrale Sauerstoff (O) zu gleichen Teilen in $\overset{+}{O}$ und $\overset{-}{O}$ übergeführt werde, und $\overset{+}{O}$ mit HO zu Wasserstoffsuperoxyd und $\overset{-}{O}$ mit dem Phosphor, den Metallen u. s. w. zu Phosphorsäure, Oxyden u. s. w. sich verbinde." Pour mettre sa théorie à l'épreuve, il fit des expériences sur l'oxydation lente du plomb en présence d'acide sulfurique dilué. 1 gr. de plomb dissous dans 200 gr. de mercure fut secoué avec 300 gr. d'acide sulfurique titré (1 : 500) et de l'air ou de l'oxygène. Le sulfate de plomb formé fut éloigné par filtration, et la teneur en acide sulfurique de 100 gr. du liquide fut déterminée. Ceci permit de calculer la quantité d'oxyde de plomb formé. Dans une deuxième portion de 100 gr. la teneur en bioxyde d'hydrogène fut déterminée au moyen de permanganate. Le résultat d'une longue série d'observations fut, qu'après avoir secoué le mélange pendant 10 secondes seulement, le rapport des quantités d'oxygène respectivement absorbées par le plomb et par l'eau était en moyenne de 100 : 95, parfois de 100 : 98. Si l'on agitait plus longtemps, p. ex. pendant 30 secondes, le rapport était de 100 : 69 etc. Deux expériences rapportées par l'auteur donnent: *a.* absorbé par le plomb 1,46 mgr. d'oxygène; par l'eau 1,39 mgr.; *b.* respectivement 5 et 4,76 mgr.

b. D'après TRAUBE, l'oxydation lente de zinc a lieu en les phases suivantes: $Zn + O{H \atop H} + {O \atop O} = ZnO + {HO \atop HO}$; $ZnO + H_2O = Zn(OH)_2$. $Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2$ [2]). Il s'attend donc, ainsi que SCHÖNBEIN, pour un atome de plomb ou de zinc oxydé, à une molécule de bioxyde d'hydrogène. Comme „une preuve expérimentale plus rigoureuse lui semblait désirable", il répéta [3]) comme suit l'expérience de SCHÖNBEIN: 500 cm^3 de lait de chaux à 3% [4]), auquel avaient été ajoutés $1\,^1/_3$% d'hydroxyde

---

[1]) *Journ. f. prakt. chem.* Bd. 93, p. 25. 1864; voir aussi le paragraphe VI.

[2]) Il attribue le phénomène à une décomposition de l'eau et non à l'activation d'oxygène; voir paragraphe VI.

[3]) *Berl. Ber.* Bd. 26, p. 1471. 1893.

[4]) Ou une solution de $Ba(OH)_2$ ou de $Sr(OH)_2$.

de potassium [1]), et 70 gr. de mercure [2]), furent secoués avec de l'air dans un flacon renfermant du zinc [3]). Ce métal, amalgamé superficiellement, fut ajouté en quantités de 10 à 20 mgr. Le bioxyde d'hydrogène formé [4]) fut déterminé après acidification au moyen de permanganate. Il trouva 62,7 à 98,8% de la quantité calculée.

c. Bodländer [5]) trouva que si l'on dissout de l'or dans une solution de cyanure de potassium, ce qui ne peut se faire qu'en présence d'oxygène, il y a formation de bioxyde d'hydrogène. Le processus doit s'écrire d'après lui comme suit: $2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2$. Toutefois, le H_2O_2 disparaît en majeure partie suivant l'équation: $2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH$. La première équation exige que deux atomes d'or, en se dissolvant, absorbent un atome d'oxygène, et en activent en même temps un atome. Bodländer étudia la réaction quantitativement par deux méthodes différentes.

Première méthode: 21,3 mgr. d'or en feuilles furent secoués avec 20 cm^3 de solution de cyanure de potassium à 2,5%, un peu d'hydroxyde de calcium et de l'air. Au bout de 10 minutes (l'or s'était dissous au bout de 4 minutes), et après filtration, le peroxyde de calcium fut décomposé au moyen d'acide sulfurique dilué, et le bioxyde d'hydrogène fut déterminé au moyen de permanganate. L'auteur trouva 1,19 mgr., le calcul ayant donné 1,84 mgr.

Deuxième méthode. Au lieu d'hydroxyde de calcium, l'auteur ajouta une quantité déterminée de solution d'indigo, tandis qu'une quantité égale de solution d'indigo fut secouée avec une solution de cyanure de potassium et d'air, pendant un temps égal, mais sans or. Les deux solutions furent titrées au permanganate. L'analyse donna 49 à 72% de la quantité calculée de bioxyde d'hydrogène. Les quantités formées n'é-

---

[1]) „Weil es wahrscheinlich die Ausfällung des Wasserstoffhyperoxyds durch den Kalk beschleunigt." D'après Bodländer le processus est le suivant: $Zn + 2KOH + O_2 = Zn(OK)_2 + H_2O_2$; $Zn + 2KOH + H_2O_2 = Zn(OK)_2 + 2H_2O$.

[2]) L'emploi de mercure est à rejeter, car, secoué avec de l'air et de l'eau, il active également l'oxygène: Schönbein, *Journ. f. prakt. Chemie*. Bd. 54, p. 55. 1851.

[3]) Ou du cadmium.

[4]) Il y a formation de CaO_2 (ou de BaO_2, SrO_2), qui d'après Traube prend naissance aux dépens de H_2O_2. La formation directe par l'oxygène actif (atomique) est plus probable.

[5]) *Zeitschr. f. angewandte Chemie*. 1 octobre 1896.

taient toutefois que de 0,1 à 0,9 mgr. Peut-être la répétition de ces expériences avec de plus grandes quantités donnera-t-elle un meilleur résultat.

Ces expériences montrent donc que LES QUANTITÉS D'OXYGÈNE ABSORBÉES ET ACTIVÉES PAR LE MÉTAL SONT SENSIBLEMENT ÉGALES.

VI. Coup d'œil général sur les théories relatives à l'activation de l'oxygène et à l'existence d'atomes libres de cet élément; parallèle avec le résultat général de ce travail.

SCHÖNBEIN conclut de ses expériences „dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher der chemischen Verbindung unfähig sei und der Oxydation jeder Materie eine Zustandsveränderung (Aktivierung) dieses Elementes vorausgehen müsse" [1]). Il admet que l'oxygène peut exister en deux „thätigen wie plus und minus zu einander sich verhaltenden Zuständen, als positiv-aktiver und negativ-aktiver Sauerstoff" [2]), et si bien que „diese zwei Sauerstoffarten zu gleichen Teilen zusammengebracht ihre entgegengesetzten Zustände gegenseitig aufhöben, d. h. zu gewöhnlichem Sauerstoff sich ausglichen" [3]). Il ajoute: „Die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffs (ist) keine eigentliche Zersetzung [4]), sondern nur ein Hervorrufen entgegengesetzt thätiger Zustände dieses Elementes" [5]). Parlant de l'activation de l'oxygène par le phosphore, les métaux etc., l'auteur dit que ces substances polarisent l'oxygène par contact [6]), que „der neutrale Sauerstoff (O) zu gleichen Teilen in $\overset{+}{O}$ und $\overset{-}{O}$ übergeführt (wird)" [7]), que l'oxygène positivement actif se combine à l'eau pour donner du bioxyde d'hydrogène, et que l'oxygène négatif persiste en partie dans cet état (ozone), mais se combine en majeure partie au phosphore pour donner de l'acide phosphoreux et aux métaux pour donner des oxydes [8]).

---

[1]) *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 105, p. 226. 1868.
[2]) *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 77, p. 137. 1859.
[3]) *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 75, p. 97. 1858.
[4]) SCHÖNBEIN n'admettait pas qu'une molécule d'oxygène est formée de deux atomes, voir sa biographie par HAGENBACH, p. 53.
[5]) *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 79, p. 87. 1860.
[6]) *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 78, p. 69. 1859.
[7]) *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 93, p. 25. 1864.
[8]) *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. 78, p. 69. 1859.

Clausius [1]) dit à peu près vers la même époque ce qui suit: „Indem der Phosphor sich mit dem umgebenden Sauerstoff verbindet, muss eine Anzahl der mit ihm in Berührung kommenden Sauerstoffmoleküle in ihre Atome zerlegt werden, und dabei kann es geschehen, dass es sich nicht mit beiden verbindet, sondern dass das eine durch die Wärmebewegung aus seiner Wirkungssphäre entfernt wird und dann vereinzelt bleibt." Après avoir fait remarquer que l'un des atomes de la molécule est positif et l'autre négatif, il dit encore: „Da nun bei der Oxydation des Phosphors der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandteil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molekül entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird, und das positive ungehindert, oder doch weniger gehindert, fortfliegen kann." Quelques années plus tard [2]), il conclut que les deux atomes de la molécule d'oxygène possèdent l'électricité de signe contraire. Ceci explique aussi pourquoi les substances qui s'oxydent donnent à l'un des atomes la préférence sur l'autre. Et comme il arrive qu'une quantité déterminée d'oxygène se combine entièrement à la substance en train de s'oxyder, l'auteur admet la possibilité du passage d'un état à l'autre [3]).

Löw [4]) soutient l'opinion que l'oxydation lente comme l'oxydation rapide doivent être précédées d'une décomposition de la molécule d'oxygène en ses atomes. Il admet une troisième modification de l'oxygène (outre l'oxygène et l'ozone), savoir l'état d'atomes libres. Fudakowsky [5]) se rallie à cette manière de voir. Hoppe-seyler [6]), qui étudie l'activation de l'oxygène au moyen de palladium chargé d'hydrogène, donne comme explication des phénomènes par lui observés, que „der aktive Wasserstoff, indem er sich aus dem Molekül O_2 ein Atom O aneignet, das andere in Freiheit setzt (also in den Status nascendi versetzt) und hierdurch aktiv macht." Cet oxygène actif formerait du bioxyde d'hydrogène aux dépens de l'eau, de l'ozone aux dépens d'oxygène, des acides nitreux et nitrique aux dépens d'azote, de l'isatine aux dépens

[1]) *Pogg. Ann.* Bd. 103, p. 646. 1858.
[2]) *Pogg. Ann.* Bd. 121, p. 256. 1864.
[3]) C'est ce qu'admet aussi Schönbein.
[4]) *Zeitschr. f. Chemie.* (N. F.). Bd. 6, pp. 65, 610. 1870.
[5]) *Berl. Ber.* Bd. 6, p. 108. 1878.
[6]) *Zeitschr. f. physiol. Chem.* Bd. 2, p. 22. 1878/79; *Berl. Ber.* Bd. 12, p. 1551. 1879.

d'indigo, du phénol aux dépens de benzol, de l'acide benzoïque aux dépens de toluol. BAUMANN [1]) se rallie à cette manière de voir.

L'opinion de HOPPE-SEYLER fut combattue par MORITZ TRAUBE [2]) qui admet que c'est l'eau qui est décomposée, et non pas l'oxygène, et que l'oxydation du zinc [3]), p. ex. s'opère d'après les équations de la page 72 [4]). Pour appuyer cette opinion [5]) il rappelle entre autres que le zinc ne s'oxyde pas quand il n'y a pas d'eau en présence; au contraire la décomposition de l'eau admise par lui n'a pas lieu quand il n'y a pas d'oxygène en présence [6]).

R. V. HELMHOLTZ et F. RICHARZ [7]) ont fait des expériences sur l'action des flammes et de l'ozone en voie de décomposition [8]) sur un jet de vapeur d'eau, et en concluent que cette action est causée par des couples d'atomes —*O*—*O*— ou par des atomes d'oxygène libres [9]). MM. ELSTER et GEITEL [10]) observèrent que l'air dans lequel s'oxyde du phosphore humide conduit l'électricité, tandis que l'ozone ne rend pas l'air conducteur, et admettent que cette conduction a lieu grâce à des molécules d'oxygène décomposées en leurs ions [11]), „da ja das Auftreten von

---

[1]) *Zeitschr. f. physiol. Chem.* Bd. 5, p. 244. 1881. Il trouva d'ailleurs que l'oxyde de carbone passe à l'état d'anhydride carbonique.

[2]) Voir l'opinion de TRAUBE et sa polémique avec HOPPE-SEYLER, *Berl. Ber.* Bd. 15, 16, 18, 22, 26. *Zeitschr. f. physiol. Chem.* Bd. 10, p. 35.

[3]) L'oxydation du phosphore, dans laquelle il y a également formation d'ozone, lui donne des difficultés.

[4]) KURILOW (*Chem. Centralbl.*, 1890. Bd. 1, p. 420) trouva que l'eau oxygénée donne du bioxyde de zinc avec l'hydroxyde de ce métal.

[5]) L'hypothèse de TRAUBE n'expliquerait que l'influence de l'eau sur l'oxydation (étudiée peut-être pour la première fois par ARIËNS KAPPERS), et non cette même influence sur d'autres processus; voir BAKER, *Journ. Chem. Soc.* vol. 65, Trans. p. 619. 1894; *Rep. Brit. Assoc.* 1894. p. 493.

[6]) *Berl. Ber.* Bd. 18. p. 1882. 1885.

[7]) *Wied. Ann.* Bd. 32, p. 1. 1887; Bd. 40, p. 161. 1890. voir aussi J. J. THOMSON, *Phil. Mag.* (5), vol. 36, p. 313. 1893.

[8]) Voir MEISSNER, Untersuchungen über den Sauerstoff. 1863; Neue Untersuchungen über den elektrisierten Sauerstoff. 1869.

[9]) L'ozone, l'acide nitreux et le bioxyde d'hydrogène n'exercent aucune action.

[10]) *Wied. Ann.* Bd. 39, p. 331. 1890.

[11]) Voir GIESE, *Wied. Ann.* Bd. 17, p. 537. 1882; Bd. 38, p. 404. 1889; SCHUSTER, *Proc. Roy. Soc.* vol. 37, p. 317. 1884; ELSTER und GEITEL, *Wied. Ann.* Bd. 37, p. 324. 1889; RICHARZ, *Wied. Ann.* Bd. 52, p. 389. 1894; J. J. THOMSON, Applications of Dynamics to Physics and Chemistry. 1888. p. 291; *Phil. Mag.* (5), Bd. 29, p. 359. 1890.

Ozon als Anzeichen einer vorhergegangenen Aufspaltung der Sauerstoffmoleküle angesehen wird."

Je ne crois pas devoir m'occuper ici des expériences de MM. EWAN [1]) et VAN 'T HOFF [2]), et des conclusions qui en ont été tirées. Ces travaux ont été publiés il y a peu de temps [3]); les résultats de mes expériences s'accordent avec l'opinion défendue par M. VAN 'T HOFF.

J'adresse ici à M. le professeur VAN 'T HOFF mes sincères remercîments pour l'appui qu'il m'a prêté au cours des présentes recherches.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 16, p. 342. 1895.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 16, p. 411. 1895.

[3]) Voir aussi: *Bericht über die Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte* in Frankfurt a/M. Sept. 1896. (*Chem. Ztng.* 10 Oktbr. 1896).

Amsterdam—Leyde, Laboratoires des Universités.

DE L'ÉQUILIBRE D'UN CORPS SOLIDE COMPLEXE EN PRÉSENCE DE GAZ ET DE LIQUIDE

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Si l'on introduit dans un espace vide un corps solide simple, et qu'on élève la température jusqu'à la fusion de ce corps, il y a dans un même espace, quand il y a aussi de la vapeur en présence, trois phases à la même température et sous la même pression. Quand la température s'élève davantage, l'état solide fait défaut. A plus basse température, le liquide n'était pas encore présent. La température déterminée à laquelle les trois états coëxistent s'appelle le point triple. Il n'y a, pour un corps simple, qu'une seule température de ce genre. Si l'on introduit dans l'espace un gaz neutre, la température d'équilibre sera différente; — ce sera la température de fusion sous plus haute tension, — mais il n'y a pas dans ce cas uniformité de tension. Le liquide et le solide subissent alors une tension plus élevée que n'exerce le corps gazeux. L'existence du point triple suppose donc qu'il n'y a pas en même temps d'autre corps renfermé dans le même espace.

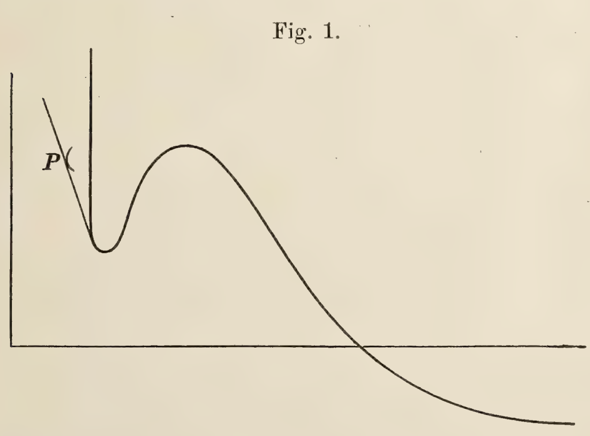
Je me propose, dans les pages suivantes, d'examiner si dans le cas d'un corps complexe il existe également un pareil point triple; c'est-à-dire s'il y a une température à laquelle la composition du solide, du liquide et du gaz est identique. Il faudra donc sans doute faire abstraction des substances qui, comme les hydrates des sels, ne peuvent passer intégralement à l'état de vapeur. Chez ces hydrates, l'eau ne peut affecter que la forme gazeuse, et la molécule de sel y fait défaut. Il est donc clair qu'ils ne présentent pas de point triple. Mais il y a d'autres corps, qui présentent à l'état gazeux les deux constituants, et qui cependant nous obligeront à conclure qu'ils ne possèdent pas de point triple proprement dit. Pour établir cette propriété et des propriétés analogues, je

ferai usage des caractères géométriques de la surface ψ [1]). Comme les températures auxquelles existe aussi l'état solide doivent être considérées comme basses, il y aura un pli transversal (séparation entre les états liquide et vapeur). Mais comme les deux constituants à l'état liquide sont supposés miscibles dans toutes les proportions, le pli longitudinal sera supposé absent. Si cette miscibilité absolue fait défaut, il faut s'attendre à des complications, que je ne ferai pas entrer à présent en ligne de compte.

Ainsi que je l'ai fait voir dans ma note citée plus haut, la surface ψ ne se rapporte qu'aux états liquide et gazeux. Il faut donc, pour pouvoir envisager également l'état solide, ajouter à la surface ψ une ligne ψ relative à cet état. Cette ligne doit être située dans un plan parallèle au plan ψV, et à un distance x_s déterminée par la composition du corps solide. Le solide est donc supposé formé de $1 - x_s$ mol. de dissolvant pour x_s mol. de corps dissous.

Pour ce qui concerne la forme de la ligne ψ qu'il faut ajouter, et l'endroit où il s'agit de la placer, nous raisonnerons comme suit. Considérons la coupe de la surface ψ pour $x = x_s$, à certaine température à laquelle le corps solide existe également. Cette coupe est une ligne dont la figure ci-contre donne la forme. Soit p_s la tension sous laquelle, à cette température, le corps solide entre en fusion, et sous laquelle il coëxiste donc avec un liquide de composition identique. Il faudra mener à la branche liquide de la courbe une tangente telle que $tg\,\alpha = -p_s$. Si l'on connaissait de plus le volume V_s pour une quantité moléculaire, on connaîtrait un point de la ligne ψ, par exemple le point

Fig. 1.



[1]) Voir *Arch. Néerl.* T. XXIV.

P. On suppose dans la figure que le volume est plus petit dans l'état solide que dans l'état liquide. Comme la valeur de ψ dépend, pour l'état solide et sous température constante, du volume, et qu'elle augmente avec $-pdV$, on pourrait construire la ligne ψ du moment que l'on connaît la relation entre le volume et la tension. A température plus élevée, la forme de la ligne ψ change pour le liquide, ainsi que la forme de cette même ligne pour le solide. Mais il y a surtout modification de la position relative du point P par rapport au reste de la figure et par conséquent aussi de la surface ψ. Si la température s'élève, P prend une position beaucoup plus élevée, et inversément. Ceci résulte des équations:

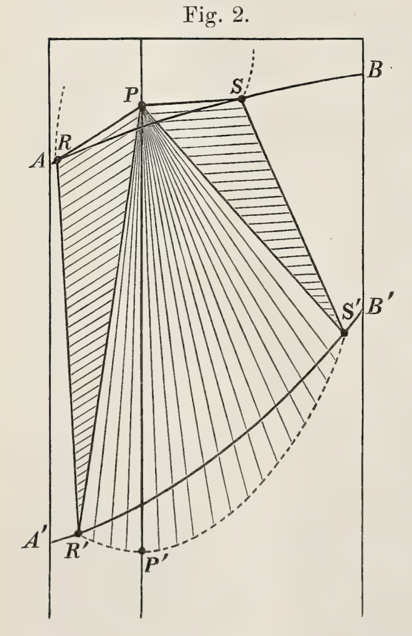
$$d\psi_s = -\eta_s d\tau - p\,dV_s$$
$$d\psi_l = -\eta_l d\tau - p\,dV_l$$

dont les indices s et l se rapportent aux états solide et liquide.

Nous avons par conséquent

$$d(\psi_s - \psi_l) = -(\tau\eta_s - \tau\eta_l)\frac{d\tau}{\tau} - pd(V_s - V_l)$$

Fig. 2.



Or, $\tau\eta_s - \tau\eta_l$ est égal à la chaleur latente de fusion, de signe négatif, ou bien $\psi_s - \psi_l$ augmente avec τ. L'influence de la variation de différence de volume est trop faible pour entrer en ligne de compte.

Pour découvrir les phases susceptibles de coëxister avec le corps solide, il nous faudra mener des plans, tangents à la fois à la surface ψ et à la ligne ψ pour le solide. Commençons à une très basse température, où le point P est situé au-dessous des points de la branche liquide. Nous pourrons mener des plans, tangents à la surface en dehors de la ligne connodale, du côté des volumes de gaz, et reposant en même temps sur la ligne ψ du corps solide. On peut dans ce cas aussi parler d'un plan tangent tournant, qui doit toujours reposer sur la surface et sur la ligne

donnée. L'enveloppe des positions successives de ce plan tangent forme une nouvelle surface dérivée, qui ne diffère que fort peu d'une surface conique. Soit $R'P'S'$ (fig. 2) la courbe de contact avec la surface, tandis que AB et $A'B'$ représentent les lignes connodales pour les phases liquide et gazeuse coëxistantes. Les points R' et S' sont les points où la courbe de contact rencontre la connodale de $A'B'$, tandis qu'en P' la composition de la phase gazeuse est identique à celle du solide.

On connaît les conditions d'équilibre pour les cas représentés par la ligne $R'P'S'$. Il s'agit en effet des conditions d'équilibre d'un corps solide qui s'évapore, quand il y a oui ou non excès d'un des constituants dans la phase gazeuse. Les observations de MM. Horstmann, Isambert et d'autres ont confirmé la formule, trouvée par le premier, pour cet équilibre. On obtient cette formule, au moyen de la surface ψ, en mettant en équation la condition, que le plan, tangent à un point quelconque des états gazeux, renferme un élément de la ligne ψ pour l'état solide. Soient ψ, x et V les coordonnées du point où le plan est tangent à l'une des phases gazeuses; et ψ_s, x_s et V_s les coordonnées du point, où le plan repose sur la ligne ψ, il faut alors que

$$(\psi - \psi_s) = \left(\frac{\delta \psi}{\delta x}\right)_{VT} (x - x_s) - p\,(V - V_s) \ldots\ldots (1)$$

Or, on a pour une phase gazeuse, quand on néglige les exceptions aux lois des gaz,

$$\psi = MRT\,\{(1 - x) \log (1 - x) + x \log x\} - MRT \log V$$

et

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{VT} = MRT \log \frac{x}{1 - x}$$

et

$$pV = MRT.$$

On peut, au moyen de ces relations, mettre l'équation (1) sous la forme suivante

$$(1 - x_s) \log (1 - x) + x_s \log x + \log \frac{p}{MRT} = \frac{\psi_s + pV_s}{MRT} - 1 \,.\,. (2)$$

Le deuxième membre de cette équation (2) ne varie avec x qu'autant que p varie avec cette même quantité. Mais comme la variation du produit pV_s est petite par rapport à ψ_s, le deuxième membre peut être

supposé constant avec un haut degré d'approximation. L'équation (2) peut être alors mise sous la forme

$$(1-x)^{1-x_s}\, x^{x_s}\, p = C \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Introduisant dans cette équation les tensions partielles des constituants, savoir

$$\frac{p'}{p} = 1 - x \text{ et } \frac{p''}{p} = x,$$

on arrive à la forme bien connue

$$p'\,(p'')^n = C$$

dans laquelle

$$n = \frac{x_s}{1 - x_s}.$$

On tire de (3):

$$\frac{dp}{pdx} = \frac{1 - x_s}{1 - x} - \frac{x_s}{x} = \frac{x - x_s}{x\,(1 - x)}.$$

La tension diminue donc avec x quand $x < x_s$ et réciproquement. Si le gaz a la composition du solide, la tension est minima. De ce que $p = \infty$ pour $x = 0$ et $x = 1$, il résulte que dans la fig. 2 la courbe est à juste titre menée de manière à couper la ligne connodale en deux points R' et S'. Or un plan, tangent en R', est en même temps tangent en un point, R par exemple, de l'autre branche de la ligne connodale pour le liquide et la vapeur. De même un plan, tangent en S', est également tangent en S. A des températures aussi basses, auxquelles le corps solide peut être en équilibre avec la vapeur, on peut donc mener deux plans, tangents en trois points à la surface ψ et à la ligne ψ, qui expriment l'équilibre entre des phases solide, liquide et gazeuse.

Les lignes en pointillé fig. 2, comprises dans la portion liquide du plan ψ, et dont l'origine est en R ou S, représentent les lignes connodales que l'on obtient par la rotation d'un plan tangent, reposant sur la portion liquide et la ligne ψ. Si pour de légères variations de tensions la ligne ψ du solide pouvait être toujours identifiée au point P, il n'en est évidemment plus ainsi pour de très fortes tensions. La surface dérivée, qui prend naissance grâce à l'existence possible d'un corps solide, et qui recouvre en partie la surface ψ, se compose donc de 5 portions distinctes: *a* la surface conique $PR'S'$, *b* les deux triangles PRR' et PSS' et *c* les deux surfaces développables, qui déterminent l'équilibre

entre le solide et le liquide. Ajoutons les deux portions restantes de la surface développable qui repose sur les lignes AB et $A'B'$, et nous aurons 7 portions de la surface dérivée commune.

Faisons pour les diverses valeurs de x des sections. On prévoit sans peine les phénomènes qu'il faut attendre pour des valeurs diverses du volume. C'est ainsi que pour des valeurs de x plus grandes que celles du point S' ou plus petites que celles du point R, le solide ne peut exister, sauf peut-être sous haute tension. Pour $x = x_s$, ce qui est nécessairement le cas quand on introduit le solide dans un espace vide, le solide coëxistera avec de la vapeur, quand le volume est plus petit que celui de P'. Pour toutes les autres valeurs de x, il peut y avoir en outre du liquide, notamment quand le volume est réduit au point qu'il tombe dans l'intérieur d'un des deux triangles. Aussitôt que les trois phases sont simultanément en présence, il y a tension invariable.

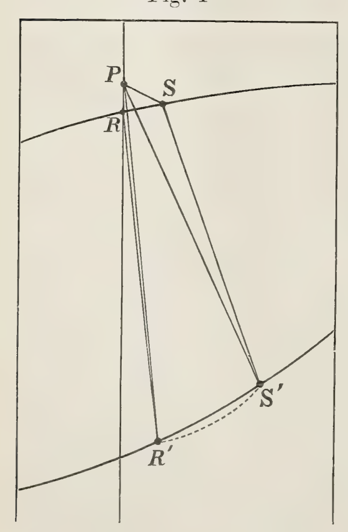
Supposons que la température s'élève. Alors la ligne $R'P'S'$ se meut vers les petits volumes. On obtient une position particulière de cette ligne, quand les points R' et P' coïncident, fig. 3. Dans ce cas la température est atteinte, à laquelle il y a, il est vrai, équilibre entre le corps solide et la vapeur plus riche en un des constituants, mais non entre le corps solide et la vapeur, plus riche en l'autre constituant. Un exemple de ce genre nous est offert à la température ordinaire par le cyanure d'ammonium. Un point du triangle RPR' représente l'équilibre entre trois phases, dont deux, savoir les phases solide et vapeur, ont la même composition. Le point R est, dans la figure 3, placé à la gauche de la droite PR', ce qui est d'accord avec l'hypothèse, ayant déjà servi de base à la fig. 2, savoir que la tension d'équilibre entre les phases gazeuse et liquide augmente quand on ajoute la substance additionnelle. S'il n'en était pas ainsi, il faudrait que ce qui dans la figure est à droite se trouvât à gauche et réciproquement. Si le point R se trouvait sur la droite PR' même, cela serait l'indice du cas tout à fait particulier, où il y a précisément une tension minima pour la

Fig. 3.

composition du solide, et aussi pour la coëxistence de gaz et de liquide. Dans tous les cas où il y a une pareille pression minima la composition s'est montrée ne pas être dans des rapports simples, mais au contraire tout à fait irréguliers, tandis que l'on peut supposer la composition du corps solide dans des rapports simples. Nous ne pouvons donc considérer la coïncidence de R avec la droite PR' comme possible que si le corps solide se comporte comme un corps simple.

Revenons à la figure, et supposons que la température s'élève davantage. Nous rencontrerons une deuxième position particulière de la courbe $R'S'$, quand le point R a la même valeur de x que P. Chez les substances dont les deux constituants sont volatils, il ne faudra parfois qu'une légère élévation de température pour amener la ligne $R'S'$ de la première dans la deuxième position particulière, et une élévation d'autant plus faible que la volatilité diffère moins. Du moment que cette deuxième position est atteinte, voir fig. 4, les deux triangles sont situés à la droite de la ligne menée par P parallèlement à la surface ψV. Un point d'un des triangles exprime la coëxistence du corps solide avec un liquide de même composition et avec de la vapeur, plus riche en un des constituants. Comme le solide et le liquide ont alors même composition, nous connaissons un point de la ligne de fusion. Un point du second triangle représente la coëxistence du solide avec un liquide et une vapeur, l'un et l'autre plus riches en un des constituants.

Fig. 4.



Si nous élevons la température davantage encore, nous arrivons à la troisième position particulière de la ligne RS', notamment la position extrême, pour laquelle le solide et la vapeur peuvent encore coëxister. La ligne $R'S'$ est alors tangente à la ligne connodale pour le liquide et la vapeur. Mais en même temps la ligne RS est tangente à la deuxième branche de la même ligne connodale.

La surface conique et les deux triangles sont réduits à une droite. Un point de cette droite exprime la coëxistence de trois phases. Or, à

cette température le solide ne peut donc plus être en équilibre qu'avec un seul liquide et une seule vapeur, plus riches l'un et l'autre en celui des constituants, dont l'addition augmente la tension le long de la ligne connodale pour le liquide et la vapeur. Au-dessus de cette température, la ligne $R'S'$ a disparu pour la portion de la surface ψ, relative aux volumes gazeux, et le solide ne peut donc plus coëxister qu'avec des phases liquides. A cette température limite, il y a une relation simple d'une part entre les volumes d'une quantité moléculaire dans les trois états et les compositions d'autre part. C'est la relation que l'on obtient par la propriété géométrique, suivant laquelle les trois points, exprimant ces états, sont situés sur une même droite. Soient V_s, V_l et V_v ces volumes et x_s, x_l et x_v les compositions, alors

$$\begin{vmatrix} x_s, & V_s, & 1 \\ x_l, & V_l, & 1 \\ x_v, & V_v, & 1 \end{vmatrix} = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (a)$$ [1]

Cette relation, qui équivaut à

$$\frac{x_l - x_s}{x_v - x_s} = \frac{V_l - V_s}{V_v - V_s},$$

montre aisément ce qu'il faut modifier dans les raisonnements précédents, quand $V - V_s$ est négatif.

Résumons à présent ce qui arrive quand on introduit un corps solide

---

[1]) Si l'on n'avait pas représenté les compositions par x, mais par n, n représentant la quantité de molécules de substance additionnelle pour 1 mol. de solution, et si de même on avait pris non le volume d'une molécule mais de $1 + n$ molécules, la relation a deviendrait

$$\begin{vmatrix} \frac{n_s}{1+n_s}, & \frac{(V_n)_s}{1+n_s}, & 1 \\ \frac{n_l}{1+n_l}, & \frac{(V_n)_l}{1+n_l}, & 1 \\ \frac{n_v}{1+n_v}, & \frac{(V_n)_v}{1+n_v}, & 1 \end{vmatrix} = 0$$

ou

$$\begin{vmatrix} n_s, & (V_n)_s, & 1 \\ n_l, & (V_n)_l, & 1 \\ n_v, & (V_n)_v, & 1 \end{vmatrix} = 0$$

à diverses températures dans un espace vide. Nous remarquons tout d'abord qu'il y a une température maxima pour la coëxistence avec la vapeur seule; c'est la température à laquelle R' coïncide avec P'. Nommons cette température la température maxima de sublimation, et représentons-la par τ_1. A cette température en succèdent une série d'autres auxquelles le corps solide coëxiste avec du liquide et de la vapeur. La plus élevée de ces températures est celle à laquelle le liquide a la même composition que le corps solide. Cette série de températures vient donc remplacer dans le cas d'un corps complexe le point triple d'une substance simple. La température la plus élevée doit être considérée comme une température de fusion proprement dite, puisque le solide et le liquide ont la même composition; on peut donc l'appeler la température de fusion minima. Représentons-la par τ_2. A des températures plus élevées, il n'y a plus de vapeur, et la coëxistence de liquide et de solide doit être maintenue par une pression extérieure plus haute. La température la plus élevée, à laquelle les 3 états puissent coëxister, et à laquelle on observe la ligne décrite ci-dessus, ne peut être atteinte, parce que la composition moyenne devrait être alors supérieure à x_s.

Toutefois, si le corps solide a un volume supérieur à celui du liquide, il faut apporter à ce qui précède des modifications telles, que cette plus haute température soit possible. En effet dans ce cas, à cette température la plus élevée, le liquide et la vapeur ont des compositions entre lesquelles se trouve comprise la composition du corps solide. La température τ_2 est alors une température de fusion maxima.

La plupart des conclusions exposées dans les pages précédentes peuvent être également déduites de la formule, par laquelle se trouve exprimée la relation entre la tension et la température pour les trois phases coëxistantes. Cette formule, que j'ai donnée antérieurement (*Versl. en Meded.* (3). I. p. 377), et dont les recherches de M. Bakhuis Roozeboom ont fourni une si ample série d'applications, peut s'obtenir comme suit. Des 3 équations suivantes

$$V_s dp - \eta_s d\tau = dM_1\,\mu_1 + x_s d\,(M_2\,\mu_2 - M_1\,\mu_1)$$
$$V_l\, dp - \eta_l\, d\tau = dM_1\,\mu_1 + x_l\, d\,(M_2\,\mu_2 - M_1\,\mu_1)$$
$$V_v dp - \eta_v d\tau = dM_1\,\mu_1 + x_v d\,(M_2\,\mu_2 - M_1\,\mu_1)$$

on tire que

$$\frac{dp}{\begin{vmatrix} x_s, & \eta_s, & 1 \\ x_l, & \eta_l, & 1 \\ x_v, & \eta_v, & 1 \end{vmatrix}} = \frac{dt}{\begin{vmatrix} x_s, & V_s, & 1 \\ x_l, & V_l, & 1 \\ x_v, & V_v, & 1 \end{vmatrix}}$$

Substituant $T\eta = E + pV - M_1\,\mu_1 - x\,(M_2\,\mu_2 - M_1\,\mu_1)$, on trouve que

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{\begin{vmatrix} x_s, & E_s + pV_s, & 1 \\ x_l, & E_l + pV_l, & 1 \\ x_v, & E_v + pV_v, & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_s, & V_s, & 1 \\ x_l, & V_l, & 1 \\ x_v, & V_v, & 1 \end{vmatrix}}$$

ou bien

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{\begin{vmatrix} x_s, & E_s, & 1 \\ x_l, & E_l, & 1 \\ x_v, & E_v, & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_s, & V_s, & 1 \\ x_l, & V_l, & 1 \\ x_v, & V_v, & 1 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} n_s & (E_n)_s, & 1 \\ n_l & (E_n)_l, & 1 \\ n_v & (E_n)_v, & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n_s & (V_n)_s, & 1 \\ n_l & (V_n)_l, & 1 \\ n_v & (V_n)_v, & 1 \end{vmatrix}}$$

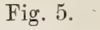
A la température T_1, à laquelle R' coïncide avec P', on a $x_s = x_v$, et l'on trouve que

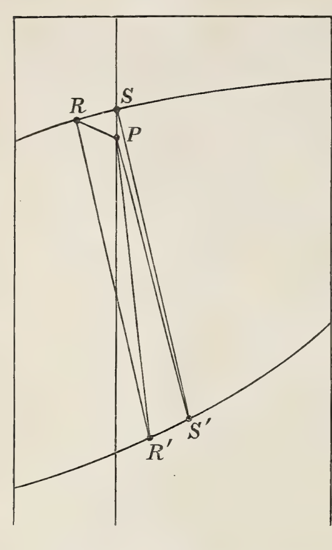
$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{E_v - E_s}{V_v - V_s}$$

L'ascension de la courbe pT a donc une valeur analogue à celle que l'on obtient dans le cas d'une tension de sublimation.

A la température à laquelle $x_l = x_s$, on a

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{E_l - E_s}{V_l - V_s}$$


Fig. 5.



et la courbe pT s'élève, comme dans le cas d'une ligne de fusion, donc beaucoup plus fort.

A la température limite, quand le dénominateur est égal à 0, on a

$$\frac{dp}{dT} = \infty.$$

Si $V_l < V_s$, la figure 5 montre que le point de la courbe pT qui est un point de fusion réclame une tension plus élevée qu'on ne trouve réalisée à la température limite. A une température encore plus élevée, quand les 3 points sont situés sur une même droite, S s'est dirigé vers la gauche, vers des points de plus basse tension. Le point S est donc situé sur la branche des tensions plus élevées.

EXPÉRIENCES A L'AIDE DU MICROMANOMÈTRE [1]

PAR

A. SMITS.

§ 1. Introduction.

Déjà quelque temps avant de connaître les déterminations de M. Dieterici [2], relatives aux tensions de vapeur de différentes solutions, je m'étais occupé de construire un manomètre très sensible, dont je me proposais de me servir pour mesurer les tensions de vapeur de solutions diluées à 0°.

Cette étude me semblait particulièrement intéressante, parce que je désirais m'assurer par ce procédé s'il y a réellement entre la dépression du point de congélation et la diminution de la tension de vapeur une relation telle que la fait prévoir la théorie des solutions diluées.

Du travail nommé ci-dessus de M. Dieterici, il ressort qu'il a fait également ses observations à 0°. Malheureusement son appareil n'était pas assez sensible pour étudier des solutions très diluées. La solution la plus diluée de M. Dieterici renfermait 0,6 gr. mol. pour 1000 gr. H_2O. Il se vit donc obligé de clore sa série d'observations au point précis où elles auraient acquis leur plus grand intérêt. Mon micromanomètre me permet de mesurer la tension de vapeur de solutions de 0,02 gr. mol. pour 1000 gr. H_2O, et ceci avec une exactitude suffisante. Des solutions de 3 gr. mol. pour 1000 gr. H_2O sont trop concentrées pour mon appareil.

Avant de passer à la description de mon manomètre, je rapporterai brièvement la manière dont M. Dieterici dispose ses expériences. Son appareil proprement dit se compose d'un baromètre anéroïde très sensi-

[1]) Ce travail a déjà paru sous forme de thèse.

[2]) Wied. Ann. Bd. 50, p. 47. 1893.

ble. La surface métallique ondulée est reliée à un miroir au moyen d'un mince fil de verre étiré. Ce miroir est mobile à frottement très doux autour d'un axe. Un ressort de montre, fixé à cet axe, maintient le fil de verre à un état de tension suffisante. Le rotation du miroir se lit au moyen d'une lunette sur une échelle graduée. Le baromètre est renfermé dans un cylindre de verre. L'appareil entier est disposé de manière à pouvoir dessécher (au moyen de P_2O_5) le baromètre aussi bien que le cylindre, et mettre l'un ou l'autre de ces deux espaces en communication avec la solution à examiner ou avec de l'eau.

Afin d'arriver à un degré plus grand de précision, M. Dieterici mit alternativement — le vide ayant été fait préalablement dans l'appareil — l'espace externe et l'espace interne de l'anéroïde en communication avec de l'eau et avec la solution. Il prit alors la moyenne des deux déviations observées.

La sensibilité de l'appareil fut déterminée par M. Dieterici comme suit. L'espace interne fut mis en communication avec de la vapeur d'eau à 0°, après que l'espace externe eût été desséché au moyen de P_2O_5. La vapeur d'eau fut ensuite introduite dans l'espace externe, tandis qu'on desséchait l'espace interne. L'écart total ainsi obtenu, c'est à dire la somme des écarts à droite et à gauche, fut de 340 divisions de l'échelle. Posons 4,620 mm. Hg. pour la tension de vapeur de l'eau à 0°. Il en résulte que 2 × 4,620 mm. Hg. = 340 divisions de l'échelle, et que, par conséquent, une division = 0,0272 mm. Hg.

Comme M. Dieterici (l. c. p. 58) admet probablement par erreur 0,0136 pour la valeur d'une division de l'échelle, la sensibilité réelle est la moitié seulement de ce qu'il donne.

Afin de contrôler l'exactitude de ces données numériques, M. Dieterici détermina au moyen de son appareil p_s et p_w ainsi que $p_w - p_s$, p_s étant la tension de vapeur de la solution, et p_w celle de l'eau. Il faut alors que $\frac{p_s}{p_w} + \frac{p_w - p_s}{p_w} = 1$. Cette somme ne diffère pas de plus de 0,002 environ de l'unité. L'erreur était donc de 0,002 p_w ou environ 0,01 mm. Hg.

§ 2. Principe sur lequel repose la construction du manomètre; détermination des constantes de l'appareil.

Le principe que l'on doit à Kretz [1]) repose sur les considérations suivantes.

Figurons-nous un tube en *U* vertical, dont les branches s'évasent aux bouts supérieurs en deux larges récipients cylindriques. Soit m le rapport du diamètre du récipient à celui du tube. Si le manomètre est rempli de liquide jusque dans sa portion élargie, et que l'on exerce à la surface du liquide dans l'une des branches une pression qui déprime la surface de 1 mm., une autre couche liquide quelconque dans le tube mince subira un déplacement de m mm.

Afin de pouvoir observer le déplacement de liquide dans les branches du manomètre, nous devons nous servir de deux liquides, de préférence peu solubles l'un dans l'autre, et donnant une surface de séparation bien nette. Et les liquides devront être introduits dans le manomètre de telle manière que les plans de séparation soient situés dans les branches étroites du tube. La difficulté réside dans le choix des liquides.

Il s'agissait d'employer le manomètre dans le vide. Je choisis donc l'eau comme liquide le moins dense, attendu que l'on peut si aisément l'isoler au moyen d'huile. Le second liquide devait répondre aux conditions suivantes:

1. être plus dense que l'eau; mais la différence de poids spécifique devait être très faible, et ne pouvait dépasser certaine limite;
2. former un ménisque bien net au contact de l'eau;
3. ne pas adhérer aux parois de verre, si l'on voulait que le manomètre eût la sensibilité voulue, mais couler dans un petit canal d'eau.

Après bien des essais infructueux, je découvris que l'aniline répond le mieux à ces diverses conditions.

Une partie d'aniline se dissout à 12° dans 31 parties d'eau et possède à 14° un poids spécifique de 1,0269.

Si l'on verse d'abord de l'eau dans un manomètre de verre de soude et qu'on y ajoute ensuite la quantité désirée d'aniline, celle-ci se sera rassemblée au bout de quelque temps dans la partie inférieure du manomètre, et adhérera au verre.

---

[1]) Jamin, Cours de physique, Ed. III, T. 4 p. 218.

Mais si l'on fait bouillir l'eau et l'aniline l'une avec l'autre, dans le manomètre, l'aniline perdra de plus en plus son pouvoir d'adhésion au verre, et coulera finalement dans un canal d'eau. Ceci n'arrive toutefois que si le manomètre à été bouilli successivement avec une solution concentrée de $NaOH$ et avec de l'eau régale. En effet, la moindre impureté fait que l'aniline adhère au verre. Les premiers manomètres furent traités de la manière indiquée et se comportèrent parfaitement. Mais quand je procédai de même avec un manomètre de verre d'Iéna, je ne pus obtenir par l'ébullition que l'aniline coulât dans un canal d'eau. La raison de ce phénomène ne pouvait résider que dans une seule circonstance, savoir que l'ébullition de l'eau dans le manomètre de verre de soude avait amené la dissolution d'un peu de verre, ce qui n'était pas le cas pour le verre d'Iéna. Je répétai donc l'expérience avec des solutions très diluées de $Na_2\ CO_3$ et de $NaOH$, et je trouvai qu'une ou deux gouttes d'une solution décinormale de $Na_2\ CO_3$ ou $NaOH$, ajoutées à $^1/_2$ litre d'eau, suffisaient à faire couler l'aniline dans un canal. Mais ces solutions diluées suffisent déjà à saponifier l'huile. D'un autre côté, la paraffine liquide se montra posséder une tension de vapeur trop élevée. Je fis donc l'expérience avec une solution de verre, obtenue en faisant bouillir quelque temps de la poudre de verre avec de l'eau. Après addition de quelques cm^3 de cette solution l'aniline coula en effet dans un canal d'eau. Quelques expériences préliminaires permettent de déterminer sans peine le nombre exact de cm^3 à employer.

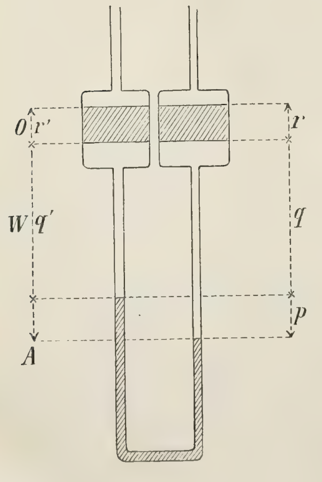


Fig. 1.

Les considérations suivantes montrent pourquoi il est bon que les poids spécifiques des deux liquides diffèrent très peu l'un de l'autre.

Dans la fig. 1, A représente l'aniline, W l'eau, O l'huile.

Soient s_a, s_e, s_h les poids spécifiques respectifs de l'aniline, l'eau et l'huile; on a l'équation d'équilibre suivante:

$$r's_h + q's_e + ps_a = rs_h + (q + p)\ s_e \quad \ldots . (1).$$

La signification de r', q', p, r et q se voit dans la figure.

Or, si l'on exerce à la surface de l'huile, dans la branche droite, une pression de x mm. d'eau de densité 1, à la suite de laquelle la distance verticale des surfaces de l'huile varie de z mm., l'équation d'équilibre devient

$$r's_h + (q' + \tfrac{1}{2} z - \tfrac{1}{2} mz) s_e + (p + mz) s_a = rs_h + + (q + p - \tfrac{1}{2} z + \tfrac{1}{2} mz) s_e + x \quad \ldots (2).$$

Soustrayons (1) de (2) il vient

$$x = mz \left(s_a - \frac{m - 1}{m} s_e \right) \quad \ldots\ldots\ldots (3).$$

Représentons maintenant par ρ la variation mz de la distance des surfaces d'aniline, alors

$$x = \rho \left(s_a - \frac{m - 1}{m} s_e \right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4).$$

Le terme entre parenthèses représente le facteur de sensibilité, que nous nommerons Φ.

Supposons, dans l'équation (4), $m = \infty$, alors

$$x = \rho (s_a - s_e);$$

pour l'aniline à 20° on a .... $s_a = 1{,}022$
et pour l'eau à 20° .... $s_e = 0{,}998$

$s_a - s_e = 0{,}024.$

Par conséquent $x = 0{,}024\ \rho$
ou $\rho = 41{,}66\ x.$

La sensibilité maxima serait donc 41,66 fois plus grande que chez un manomètre à eau.

Chez le manomètre par moi employé m était environ 163, et comme on verra plus tard, la sensibilité était 30 fois celle d'un manomètre à eau.

Déterminations de la sensibilité.

La détermination de la sensibilité s'est faite de différentes manières.

I. Par inclinaison.

L'inclinaison du micromanomètre fait varier la position des surfaces

d'aniline. Si l'on connaît l'angle d'inclinaison et si l'on détermine le changement de position de ces surfaces, il y a moyen d'en déduire la sensibilité.

Les considérations suivantes serviront à le démontrer.

Soit, pour la position verticale du manomètre, l'équation

$$h_3\, s_h + h_2\, s_e + h_1\, s_a = h'_3\, s_h + h'_2\, s_e + h'_1\, s_a \; \ldots\ldots (1),$$

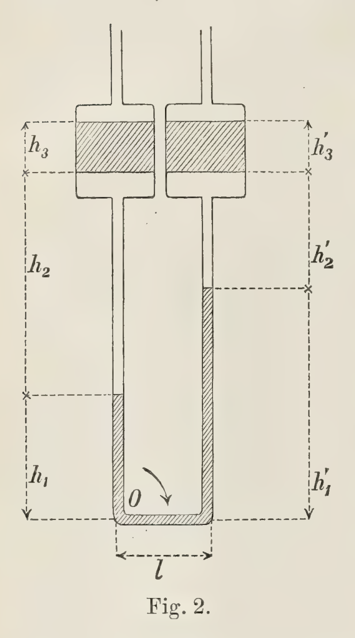


Fig. 2.

et faisons tourner le manomètre autour du point O d'un petit angle α, dans le sens de la flèche. Nous aurons l'équation d'équilibre suivante:

$$h_3 \cos\alpha\, s_h + (h_3 - \delta r + m\,\delta r) \cos\alpha\, s_e + (h_1 - m\,\delta r) \cos\alpha\, s_a = (h_1' + m\,\delta r - l\,y\,\alpha)\, s_a \cos\alpha + (h'_2 + \delta r - m\,\delta r) \cos\alpha\, s_e + h'_3 \cos\alpha\, s_h \ldots (2).$$

δr représente le déplacement des surfaces d'huile le long de la paroi de verre; l représente la distance des branches du manomètre.

Divisons l'équation (2) par $\cos\alpha$, et soustrayons (1) de l'équation ainsi obtenue. Nous aurons

$$2\, m\, \delta r \cos\alpha \left\{ s_a - \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_e \right\} = l \sin\alpha\, s_a \; \ldots (3).$$

Dans cette équation, $m\, \delta r \cos$ représente le déplacement vertical de chacune des surfaces d'aniline par rapport à la paroi du tube. Représentons ce déplacement par h, et soit k le déplacement vertical d'une des branches ou $l \sin\alpha$. Nous aurons alors, représentant par ρ la variation de la distance verticale des deux surfaces d'aniline:

$$\rho = 2h - k, \ldots\ldots\ldots\ldots (4).$$

D'autre part nous tirons de (3):

$$s_a - \frac{m-1}{m}\, s_e = \frac{k}{2h}\, s_a \ldots\ldots\ldots (5);$$

de sorte qu'il vient

$$s_a - \frac{m-1}{m}\, s_e = \frac{k}{\rho + k}\, s_a \ldots\ldots\ldots (6).$$

Nous voyons donc que si l'on connaît k, ρ et s_a il est facile de calculer le facteur de sensibilité.

J'avais adapté un petit miroir au support auquel était fixé le manomètre. Une vis calante, appartenant au pied du support, permettait d'incliner le manomètre d'un petit angle. Le miroir projetait l'image d'une échelle graduée en mm. dans une lunette placée à quelque distance. En mesurant la distance du miroir à l'objectif de la lunette, et faisant la lecture à la lunette après chaque inclinaison, il me fut naturellement facile de trouver l'angle d'inclinaison. Il y a moyen ensuite de calculer, au moyen de la distance l, les quantités k et ρ; le déplacement fut lu après chaque inclinaison.

Je trouvai p. ex. à 13°,65:

$$k = l \sin \alpha = 0{,}7449$$
$$\rho = 22{,}46\,;$$

donc

$$\rho + k = 23{,}205.$$

Et comme à 13°,65, $s_a = 1{,}027$, le facteur de sensibilité est $= 0{,}032967$.

II. Par addition d'une quantité pesée d'huile dans l'un des réservoirs, et mesure du déplacement produit dans les surfaces d'aniline.

Soient p gr. la quantité d'huile et $2r$ le diamètre des réservoirs. La pression par cm² est augmentée de $\frac{p}{\pi r^2}$ gr.

Soit w la variation de la distance des surfaces d'aniline; le facteur de sensibilité sera

$$\Phi = \frac{\frac{p}{\pi r^2}}{w}.$$

Je trouvai ainsi à 14°, pour Φ, 0,03273, une valeur qui concorde bien avec le résultat obtenu au moyen de la première méthode.

C'est cette dernière valeur de Φ dont je me servirai dans la suite, car s_a n'est pas suffisamment connu. En effet, nous n'avons pas ici de l'aniline pure, mais de l'aniline saturée d'eau.

Je m'aperçus que le manomètre était très sensible aux variations de

la température. Je le plaçai donc dans une cuvette de verre, dans laquelle circulait l'eau de la distribution. La température du bain d'eau se maintint constante pendant la journée entière à 0°,1 près.

Pour des raisons d'ordre pratique, la partie supérieure du manomètre, c'est à dire les réservoirs, ne furent pas immergés dans le bain d'eau, mais seulement les branches étroites. Je pus me convaincre, lors de la déduction de l'équation d'équilibre, que ce refroidissement partiel a la même influence sur le résultat que le refroidissement total.

Pour trouver le coëfficient de température, je commençai par déterminer suivant la méthode I le facteur de sensibilité à diverses températures. Je déterminai ensuite sans inclinaison préalable la distance verticale des surfaces d'aniline à diverses températures. Dans cette dernière opération, les surfaces d'aniline étaient à dessein très éloignées l'une de l'autre, parce que l'influence de la température se fait ainsi le plus sentir.

Je trouvai ainsi, pour la valeur du coëfficient de température, 2,3 % par degré de changement de température.

---

§ 3. Description des diverses pièces du micromanomètre.

(Voir Pls. I et II.)

Dans la figure schématique 1, *A* représente le manomètre; *B* et *B'* sont deux ballons, que l'on remplit respectivement d'eau ou d'une solution. Ces ballons sont reliés au manomètre au moyen de pièces rodées et de longs tubes. Chacun des ballons peut être isolé du reste de l'appareil au moyen d'un robinet. *C*, *C'* et *D* sont trois ballons, reliés de la même manière à l'appareil. *C'* renferme de l'acide sulfurique concentré, et est pourvu d'un manomètre à mercure, permettant de lire la tension régnant dans l'appareil. *C* et *D* renferment P_2O_5. Ces trois ballons servent à dessécher l'appareil; l'acide sulfurique en particulier sert à absorber les vapeurs d'aniline, s'il s'en trouve dans l'appareil. *L* permet d'y faire le vide. En réalité, les robinets de 3-7 sont remplacés par des godets de mercure. La forme des appareils dessiccateurs est illustrée par la fig. VII. Le tube *a* se glisse sur un tube plus étroit, enveloppé inférieurement d'un manchon rempli de mercure. C'est de la même manière que le manomètre est relié à l'appareil, comme le montre la fig. II. On glisse les tubes *x* et *x'* sur les tubes plus étroits *y* et *y'*

(fig. III), et on les fait plonger dans le mercure des manchons g et g'. Les ballons B et B' (fig. I) ont la forme illustrée par la fig. IV a, et peuvent être reliés au moyen de pièces rodées aux tubes en U de la fig. IV. Quand on glisse ces derniers tubes sur les tubes q et q' fig. III, les ballons peuvent être mis en rapport avec l'appareil. La communication peut être rompue ou rétablie à volonté en s et en s' au moyen de mercure.

La fig. V donne la projection verticale de l'appareil, sans manomètre. La signification des pièces TT'', ss' et kk' est la même que dans la fig. III.

En k et k' les tubes sont recourbés en arrière et puis de nouveau vers le bas. Ils forment plus loin deux nouveaux tubes en U, RR' qui se terminent en Z et Z' (figs. V et VI) sous forme de tubes de 90 cm. de longueur. L'ensemble, de même que dans la fig. III, fait fonction de robinets. Ce sont les robinets 3 et 4 de la figure schématique. Si, en effet, nous faisons monter le mercure en Z et Z' dans les branches des tubes en U, la communication entre les deux moitiés du manomètre est rompue. Ceci s'obtient facilement en soulevant les réservoirs à mercure qui sont reliés à ces tubes.

Aux tubes en U R et R' sont scellés, avant qu'ils se soudent en P (fig. VI), d'autres tubes en U, également munis en C et C' de bouchons de mercure. Ces bouchons remplacent les robinets 5 et 6 du dessin schématique.

Après la jonction en P, vient un nouveau tube en U à bouchon de mercure en D. Ce bouchon remplace le robinet 7 du dessin schématique. Le tube L conduit à la machine pneumatique. A ce tube est finalement soudé encore un tube en U, EF, à robinet et bouchon de mercure, permettant de donner facile admission à l'air dans l'appareil. La machine pneumatique est également munie de bouchons de mercure.

Je ferai encore remarquer que les appareils dessiccateurs C, C' et D de la fig. VII sont munis chacun d'un robinet de Geissler permettant d'enlever facilement ces appareils s'il est nécessaire de les remplir à nouveau, et cela sans qu'il entre de l'air dans l'appareil entier.

L'appareil est établi sur un support en bois, et isolé du plancher.

Quand on remplit un manomètre dont il s'agit de faire usage dans le vide, il faut faire attention à divers détails. Une des premières conditions c'est que l'eau renfermée dans le manomètre soit bien bouillie. En effet, une petite quantité d'air, restant adhérer au verre, peut être cause qu'à un degré déterminé de raréfaction l'eau se mette à bouillir. Le manomètre est alors mis hors d'usage.

Je procédai pour cette raison comme suit. Le manomètre dans lequel j'avais fait bouillir au préalable de la potasse caustique et puis de l'eau régale, fut rempli d'eau distillée renfermant quelques cm^3 d'une solution de verre. Le manomètre ainsi rempli fut placé dans un bain d'eau, renfermant de l'eau bouillante. Tandis qu'il plongeait dans ce bain, le manomètre fut relié à la machine pneumatique, et celle-ci fut mise lentement en action. Afin d'empêcher que de l'eau ne se condensât dans la machine pneumatique, j'intercalai entre la pompe et le manomètre deux flacons remplis de chaux vive. Au début, l'eau se mit à bouillir violemment, mais ceci se calma bientôt, pour cesser au bout de quelque temps. L'air fut alors lentement introduit dans l'appareil, et il y fut ajouté de l'aniline, que j'avais chauffée d'abord quelque temps au bain-marie. Il est à recommander que l'on laisse complètement refroidir le manomètre, avant d'ajouter l'aniline. Je versai ensuite sur l'eau une couche d'huile de Delft bouillie, pour isoler l'eau. Cette couche avait d'habitude 6 à 7 cm. de hauteur.

Les tubes e et e' (fig. II) ayant servi à remplir l'appareil furent scellés à la lampe. Puis le manomètre fut mis en relation avec l'appareil. Il est indispensable de se servir d'huile de Delft (huile d'arachide) et non d'huile d'olive, car je me suis aperçu que cette dernière huile possède une tension de vapeur manifeste. M'étant servi lors d'un nouveau remplissage d'huile d'olive, je trouvai que l'appareil, malgré qu'il y fût fait le vide aussi complètement que possible, fonctionnait cependant encore d'une manière irrégulière. De plus, l'absorption d'eau par P_2O_5 et H_2SO_4 se faisait assez lentement. Je me vis donc amené à soupçonner que l'appareil renfermait un peu de vapeur d'huile; et voici comment mes soupçons se vérifièrent.

J'introduisis de l'huile d'olive dans un ballon, relié à un deuxième au moyen d'un tube deux fois recourbé à angle droit. Je fis complètement le vide dans ce deuxième ballon, et je plaçai le ballon renfermant de l'huile dans un bain-marie (dans lequel de l'eau était maintenue en ébullition), l'autre ballon étant placé dans la glace fondante. J'abandonnai le tout pendant quatre heures, et je pus, au bout de ce laps de temps, distinctement observer une gouttelette d'huile dans le ballon placé dans la glace. Quand je répétai l'expérience avec de l'huile de Delft, je ne vis pas trace de distillation.

Il faut d'ailleurs bien songer que l'aniline diffuse lentement à travers l'eau et l'huile. De là des vapeurs d'aniline dans l'appareil. Ceci met-

trait rapidement l'appareil hors d'usage, si l'on ne prenait soin d'enlever l'aniline en temps opportun. C'est à cet effet que doit servir l'acide sulfurique, qui absorbe très avidement les vapeurs d'aniline. Cependant, ainsi que je l'ai fait observer, ceci n'a lieu qu'en présence de vapeur d'eau. Si, par exemple, on dessèche simultanément avec du pentoxyde de phosphore et de l'acide sulfurique, comme l'oxyde est le plus hygroscopique des deux, il absorbe la plus grande quantité, sinon la totalité de la vapeur d'eau, et dans ce cas l'acide sulfurique n'absorbe pas de vapeur d'aniline du tout. Si, au contraire, on exclut l'action du pentoxyde de phosphore, et si l'on dessèche par l'acide sulfurique seul, la vapeur d'aniline est très rapidement absorbée, ce que l'on voit nettement au dépôt blanc qui se forme dans le ballon d'acide sulfurique.

---

§ 4. Exécution des expériences.

Je ferai usage pour la clarté de la figure schématique 1. Le manomètre se trouve plongé dans un bain-marie renfermant un miroir, qui permet de faire la lecture au cathétomètre. Afin de faciliter cette lecture je disposai derrière le bain-marie une lampe à incandescence.

Je commence par fermer les robinets 1 et 2, et par ouvrir les robinets 3 à 7; puis je fais le vide au moyen de la pompe *L*. Si l'appareil est quelque peu humide, on ne dépasse pas dans le courant des premiers jours 4 mm. Hg. Au bout de quelques jours la vapeur d'eau est moins abondante, et l'on peut obtenir sans peine une raréfaction de l'air jusqu'à une fraction de mm. J'ai à ce moment rempli respectivement d'eau et de solution les ballons *B* et *B'*, et je les ai mis en rapport au moyen de pièces rodées avec l'appareil. Puis j'ai fait le vide par les robinets 8 et 9. Ces derniers robinets étant de nouveau fermés, j'ai mis les ballons dans la glace fondante. Quand ces ballons eurent pris la température de la glace, les robinets 5, 6 et 7 furent fermés, tandis que les robinets 1 et 2 furent ouverts autant que possible simultanément. Au bout de quelques minutes je fermai les robinets 1 et 2 et je desséchai l'appareil en ouvrant les robinets 5, 6 et 7. C'est à ce moment que je procède à la lecture du manomètre. Si alors on ferme les robinets 3 et 4 et que l'on ouvre, autant que possible simultanément, les robinets 1 et 2, le manomètre

présente un déplacement de la colonne liquide. Au bout de quelque temps la colonne est redevenue fixe et l'on peut procéder à la lecture.

Pour me convaincre de l'exactitude du résultat obtenu, je répétai les expériences par le procédé inverse. L'expérience ci-dessus ayant été faite *par évaporation*, il y a moyen de la faire aussi *par condensation.*

A cet effet, quand on a fait les lectures dans les expériences d'évaporation, on ferme les robinets 5, 6, 7, 1 et 2, et l'on ouvre les robinets 3 et 4. Le manomètre revient à sa position initiale. On fait la lecture et l'on ouvre les robinets 1 et 2; au bout de quelque temps on ferme 3 et 4. Aussitôt la position de la colonne manométrique change, à la suite de la condensation qui s'opère au-dessus de la solution saline. Cette déviation est devenue constante au bout de quelques minutes, et l'on peut procéder à la lecture. Ce que l'on ne peut négliger en aucune manière, c'est de secouer les ballons au moment de la condensation ou de l'évaporation. Il est évident que lors de l'évaporation, la solution et l'eau doivent se refroidir et s'échauffer lors de la condensation. Ces variations de température doivent être empêchées en agitant le liquide.

Les résultats obtenus par les deux méthodes concordèrent toujours parfaitement. Toutefois, quand on fait usage de la deuxième méthode (condensation), il est indispensable que l'on ait fait le vide aussi complet que possible dans l'appareil, car une faible tension à l'intérieur de celui-ci entraîne une condensation imparfaite, telle que j'ai eu souvent l'occasion de l'observer. Une surface légèrement grasse n'empêche nullement la condensation, à condition que l'on agite.

Je ferai encore remarquer que, chose très importante, la solution et l'eau doivent être complètement purgées d'air. A cet effet, M. DIETERICI abandonnait la solution une nuit durant dans le vide. Je m'y pris au début de la même manière, mais je m'aperçus que, la solution étant mise en rapport avec le manomètre, l'agitation faisait encore se dégager de petites bulles d'air. La position, fixe en apparence, de la colonne manométrique, se modifiait constamment lors de l'agitation. Pour obvier à cet inconvénient je remplis respectivement d'eau et de solution les ballons *B* et *B'*, je secouai vivement tout en faisant le vide, c'est-à-dire à la température ambiante, et je cessai ainsi d'observer un dégagement d'air lors de l'expérience.

---

§ 5. Observations.

Les premières expériences furent faites avec des solutions de $NaCl$. Le sel fut préparé au moyen de $NaHCO_3$. Le bicarbonate, ayant été lavé et dissous dans l'acide chlorhydrique pur, le sel marin obtenu fut purifié par cristallisation répétée. Fondu au creuset de platine et versé sur un vase plat de porcelaine, le sel avait l'aspect d'une masse incolore et transparente. L'eau qui servait à la préparation des solutions avait été distillée deux fois dans un appareil entièrement en verre, sans raccords de caoutchouc. Jamais je ne fis usage des premières et des dernières portions distillées. L'eau fut conservée dans des ballons de verre d'Iéna.

Les écarts lus au cathétomètre furent réduits à 14° C. au moyen du coëfficient de température.

Chacune des expériences fut répétée six fois, à des intervalles plus ou moins prolongés (parfois quelques jours). Les résultats montrèrent toujours une concordance parfaite, tant suivant la méthode de condensation que suivant la méthode d'évaporation.

Les écarts observés permirent de tirer, au moyen du coëfficient de sensibilité, de la formule $i = \frac{p_w - p_s}{p_w} . \frac{N}{n}$, la valeur de i. J'admis que $p_w = 4{,}62$ mm. de mercure.

Chlorure de sodium.

Les six premières expériences furent faites d'abord à concentration croissante; puis les cinq suivantes à concentration décroissante. Le tableau suivant renferme les résultats obtenus.

Numéro de l'expérience.	Gr. mol par 1000 gr. H_2O.	Ecart.	Ecart corrigé à 14°.	$p_w - p_s$ à 0° en mm. Hg.	$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N}{n}$
1	1,8317	106,62 à 11°,80	112,02	0,26967	1,770
2	0,8914	50,42 à 11°,85	52,92	0,12739	1,719
3	0,35587	19,92 à 11°,90	20,88	0,05026	1,699
4	0,1768	9,82 à 11°,94	10,29	0,02477	1,685
5	0,08813	4,88 à 12°,20	5,08	0,01223	1,669
6	0,03639	1,95 à 11°,90	2,04	0,00491	1,623
7	0,01995	0,92 à 11°,60	0,97	0,00234	1,4
8	0,02842	1,36 à 11°,70	1,43	0,00344	1,5
9	0,03546	1,88 à 11°,80	1,98	0,00477	1,62
10	0,8854	50,00 à 11°,80	52,53	0,12646	1,718
11	1,8228	105,80 à 11°,80	111,15	0,26757	1,765

Ou bien, par ordre des concentrations décroissantes:

Numéro de l'expérience.	Concentration.	i.
1	1,8317	1,770
11	1,8228	1,765
2	0,8914	1,719
10	0,8854	1,718
3	0,35587	1,699
4	0,1768	1,685
5	0,08813	1,669
6	0,03639	1,623
9	0,03546	1,62
8	0,02842	1,5
7	0,01995	1,4

Ce tableau montre à toute évidence que i augmente avec la concentration.

Quand les expériences furent répétées, les différences ne dépassèrent pas 0,1 mm.

Comme un écart de 1 mm. de la colonne manométrique, à 14° C., est égal à la pression de 0,03273 mm. d'eau ou de 0,002408 mm. de mercure, je suis donc certain de pouvoir lire 0,00024 mm. de mercure.

Soit dF l'erreur de lecture dans la différence de tension de vapeur F,

l'erreur di qui en résulte dans la valeur de i s'obtient par la relation suivante :

$$\frac{di}{i} = \frac{dF}{F}.$$

Or, dans l'expérience 1 (1,8317 gr. mol. par 1000 gr. H_2O), on a

$$F = 112{,}01,$$

et comme $dF = 0{,}1$, on a

$$\frac{dF}{F} = \frac{0{,}1}{112{,}01}, \text{ et } i = 1{,}770;$$

par conséquent $di = \pm\ 0{,}0016$.

Dans le cas de solutions plus diluées, l'erreur est plus grande.

Dans l'expérience 3, $F = 20{,}88$; $i = 1{,}699$; donc $di = \pm\ 0{,}008$.

Dans l'expérience 7 , $F = 0{,}97$; $i = 1{,}4$; donc $di = \pm\ 0{,}14$.

Il faut remarquer que si l'on pose $dF = 0{,}1$, chacune des grandeurs étant déduite de six observations, qui ne diffèrent l'une de l'autre que de 0,1 tout un plus, l'erreur possible calculée sera plus grande que l'erreur réelle.

La deuxième série d'expériences a été faite avec des solutions de KOH. A cet effet, de la potasse pure fut dissoute dans de l'eau deux fois distillée. La teneur fut déterminée au moyen d'acide oxalique normal. Voici les résultats de cette série d'expériences.

Concentration.	Ecart.	Ecart corrigé à 14°.	$p_w - p_s$ à 0° en mm. Hg.	i.
2,6422	194,16 à 13°,20	197,73	0,47601	2,166
1,0356	64,28 à 12°,90	65,91	0,15867	1,842
0,7504	44,90 à 12°,55	46,40	0,11170	1,790
0,51342	30,40 à 12°,90	31,17	0,07504	1,758
0,33464	19,24 à 12°,55	19,88	0,04786	1,720
0,16626	9,34 à 12°,60	9,64	0,02321	1,679
0,09992	5,54 à 12°,40	5,74	0,01382	1,663
0,05564	3,06 à 12°,40	3,17	0,00763	1,649
0,03035	1,64 à 12°,50	1,70	0,00409	1,62
0,01278	0,64 à 13°,20	0,65	0,00156	1,5

M. Dieterici a fait également des expériences au moyen de solutions de KOH. La concentration la plus faible dont il ait fait usage est de

0,995 gr. mol. par 1000 gr. $H_2 O$; il n'y a donc que quelques unes de ces déterminations que l'on puisse comparer aux miennes. Cependant il s'ensuit très nettement que M. Dieterici observe il est vrai les mêmes variations que j'ai observées mais trouve toujours pour *i* des valeurs plus faibles. C'est ce qui résulte du tableau suivant:

Concentration.	$p_w - p_s$ en mm. Hg.	*i*.
0,995	0,131	1,547
1,939	0,264	1,637
3,232	0,424	1,577
4,846	0,722	1,792

J'ai à dessein rapporté ici une ou deux observations de plus qu'il n'est nécessaire pour établir un parallèle. J'ai voulu montrer que le cours de l'expérience est bien net, mais qu'il y a probablement dans une des déterminations une erreur, qui peut être la cause de la marche irrégulière des valeurs *i*.

Sucre de canne:

J'ai enfin fait des expériences avec des solutions de sucre de canne, afin d'étudier aussi un non-électrolyte. A cet effet, du sucre pur, cristallisé, fut dissous dans de l'eau deux fois distillée. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant:

Concentration.	Ecart.	Ecart corrigé à 14°.	$p_w - p_s'$ à 0° en mm. Hg.	*i*.
1,8821	72,50 à 14°,00	72,50	0,17453	1,115
0,77912	26,94 à 14°,00	26,94	0,06485	1,001
0,2834	9,88 à 14°,24	9,83	0,02366	1,004
0,17287	6,04 à 14°,40	5,98	0,01439	1,001
0,08488	2,98 à 14°,75	2,93	0,00705	0,999
0,04630	1,64 à 14°,70	1,61	0,00388	1,01
0,02138	0,75 à 14°,75	0,74	0,00178	1,0

La valeur de *i*, telle qu'on la tire de mes observations, ne diffère que dans la première de ces expériences un peu de l'unité, mais demeure

dans la suite très constante. M. ARRHENIUS [1]) trouve au contraire une augmentation lente de cette valeur quand la concentration augmente. M. JONES [2]) trouve d'abord une diminution, puis une augmentation. MM. NERNST et ABEGG [3]) trouvent pour *i* des valeurs constantes, tandis que M. JONES [4]), répétant plus tard ses expériences, trouve une augmentation de *i* quand la concentration augmente. C'est ce qu'il avait déjà trouvé antérieurement à ces mêmes concentrations.

Si la température s'élève à 15°, le zéro du manomètre cesse d'être constant. Ce phénomène peut s'expliquer par ce que la différence de poids spécifique entre l'aniline et l'eau diminue quand la température s'élève.

Si la colonne du manomètre se déplace, le petit canal d'eau devient plus épais du côté où l'aniline s'élève. A des températures inférieures à 15°, la différence de poids spécifique entre l'aniline et l'eau est encore si grande, que l'aniline est capable de refouler rapidement l'eau en excès, et entre ensuite en repos. Au-dessus de 15°, quand la température s'élève davantage, l'aniline ne peut opérer de refoulement que d'une manière de plus en plus lente, de telle sorte que même au bout de quelques heures elle n'est pas encore entrée en repos. Comme je me servais pour refroidir le manomètre de l'eau de la distribution, cette eau a pris très rapidement, après mes recherches au moyen du sucre de canne, une température supérieure à 15°, et j'ai donc été obligé de mettre fin à mes expériences. A présent, la température de l'eau de distribution s'est de nouveau beaucoup abaissée, et je suis donc en mesure de continuer mes recherches. J'espère en communiquer sous peu les résultats.

---

§ 6. TRAVAIL OSMOTIQUE.

Dans le but de comparer les résultats, obtenus au moyen de la dépression du point de congélation à ceux obtenus au moyen de la diminution de la tension de vapeur, M. DIETERICI tira de ces données la valeur du

---

[1]) *Zeitschr. f. phys. Chem.* Bd. 2, p. 495.
[2]) ibid., Bd. 12, p. 642.
[3]) ibid., Bd. 15, p. 689.
[4]) ibid., Bd. 18, p. 289.

travail osmotique. Il se servit, pour faire ce dernier calcul, de la formule de VAN 'T HOFF

$$\pi_o = R\,T\,ln\,\frac{p_w}{p_s} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

dans laquelle $R = 18 \times 4{,}7095$ kg. cm.

Pour le premier de ces calculs, il eut recours à un cycle réversible et arriva à l'expression suivante:

$$\pi_o = I \left\{ (s_o + v_o)\,\frac{T_0 - T_1}{T_1} - \frac{1}{2}\,(c_w - c_e)\,T_0\,\left(\frac{T_0 - T_1}{T_1}\right)^2 + \frac{1}{3}\,(c_w - c_e)\left(\frac{T_0 - T_1}{T_1}\right)^3 \ldots \right\} \quad (2)$$

Dans cette expression:

I représente l'équivalent mécanique de l'unité de chaleur;

s_o la chaleur de fusion du dissolvant à la température T_0;

v_o la chaleur de dilution;

T_0 le point de congélation du dissolvant;

T_1 le point de fusion de la dissolution;

$c_w - c_e$ le différence des chaleurs spécifiques dans les états liquide et solide;

$I = 43,\,25$ kg. cm.

$s_o = 79,\,87 \times 18 = 1437$ cal.

$c_w - c_e = 0{,}475 \times 18 = 8{,}55$ cal.

Pour calculer v_o, on se sert de l'équation

$$v_o = \left(\frac{\delta\,l_o}{\delta n}\right) n^2\,\frac{M\,S}{1000},$$

dans laquelle

M_s = poids moléculaire du sel ($Na\ Cl$).

l_o = chaleur de dissolution de $Na\ Cl = 34{,}06 - 7{,}469n + 0{,}550n^2$;

n = nombre de gr. mol. par 1000 gr. d'eau.

M. DIETERICI trouve de cette manière les résultats rassemblés dans le tableau suivant:

Concentration.	$T_0 - T_1$	T_1	π_0 kg./cm.^{2}	p_s mm. Hg.	$R\,T_0\,ln\frac{p_w}{p_s}$ kg./cm^2.
0,5n	1,755 (R.) 1,696 (C.)	271,245 271,3	400,5 387,1	4,540	400,3 ± 25
n	3,510 (R.) 3,393 (C.)	269,5 269,6	804,5 778,5	4,460	815,9 ± 25
2n	7,020 (R.) 7,20 (C.)	266,0 265,8	1630,0 1672,0	4,300	1656 ± 25
3n	11,04 (R.) 11,50 (C.)	262,0 261,0	2600 2708	4,125	2625 ± 25
4n	16,35 (C.)	256,65	3905	3,930	3741 ± 25
5n	21,45 (C.)	251,55	5150	3,722	5001 ± 25

(R.) = Rudorff; (C.) = Coppet.

Les valeurs de p_s ont été empruntées aux expériences calorimétriques de M. DIETERICI, à l'exception de la première, (4,540), qui a été déterminée par extrapolation.

La concordance des deux valeurs trouvées pour la valeur du travail osmotique est ici évidente.

J'ai tiré de la même manière, des tableaux de MM. LOOMIS [1]), PICKERING [2]) et RÜDORFF [3]), par interpolation, l'abaissement du point de congélation des solutions de $Na\,Cl$, aux concentrations par moi employées. Au moyen de ces données, et des valeurs que j'ai trouvées pour la diminution de la tension de vapeur, j'ai calculé le travail osmotique. Le tableau suivant contient les résultats trouvés.

Concentration.	$T_0 - T_1$	T_1	π_0 kg./cm^2	$p_w - p_s$ en mm. Hg.	$RT_0\,ln\frac{p_w}{p_s}$ kg./cm^2
0,01995	0,072	272,928	16,37	0,00234	11,72
0,02842	0,101	272,899	23,00	0,00344	17,23
0,03639	0,130	272,870	29,60	0,00491	24,59
0,08813	0,307	272,693	69,92	0,01223	61,26
0,17680	0,611	272,389	139,2	0,02477	124,1
0,35587	1,219	271,781	277,9	0,05026	251,8
0,8914	3,129	269,871	716,5	0,12739	638,2
1,8317	6,444	266,556	1493,6	0,26967	1350,8

1) *Wied. Ann.* Bd. 51, p. 500. 2) *Berl. Ber.* Bd. 25, p. 1315, 1892.
3) *Pogg. Ann.* Bd. 114, pp. 71—77, 1861.

Ici l'on ne voit trace de la concordance trouvée par M. DIETERICI. Ceci ne peut être la conséquence d'une erreur constante dans la sensibilité de mon manomètre. Pour le démontrer, j'ai calculé la valeur qu' aurait dû prendre le coëfficient de sensibilité Φ, pour le cas où, dans ma dernière expérience, savoir à la concentration 1,832 gr. mol. par 1000 gr. H_2O, j'aurais tiré de la diminution de tension de vapeur une valeur du travail osmotique égale à celle déduite de l'abaissement du point de congélation. L'écart observé était pour cette concentration de 112,02 mm. On a

$$\pi_0 = RT_0 \cdot \frac{p_w - p_s}{p_w}$$

$$p_w - p_s = \frac{\pi_0 \, p_w}{RT_0}.$$

Or, comme $p_w - p_s = 112{,}02 \times \Phi$ mm. H_2O, on a

$$112{,}02 \times \Phi = \frac{\pi_0 \, p_w}{RT_0}.$$

Posons $\pi_0 = 1493{,}6$; alors

$$p_w = 4{,}62 \times 13{,}596;$$

$$R = 4{,}7095 \times 18; \qquad T = 266{,}556;$$

et

$$\Phi = 0{,}03706.$$

J'ai toujours trouvé pour Φ, par diverses voies, la valeur 0,03273. Il est donc impossible que la différence en question résulte d'une erreur dans la valeur de Φ.

---

§ 7. CONCLUSION.

En dépit de ce qu'un petit nombre seulement des résultats de M. DIETERICI soient comparables aux miens, il est clair cependant que nous trouvons l'un et l'autre les mêmes variations, mais qu'il y a toutefois une différence dans la valeur absolue. Le fait principal, que la diminution de tension de vapeur s'accroît plus rapidement que la concentration, semble donc bien établi. Ce résultat n'est pas d'accord avec ce que l'on a trouvé relativement à l'abaissement du point de congélation et le pouvoir conducteur. On a, dans ces derniers cas, pu expliquer les phénomènes par la théorie de la dissociation électrolytique, mais cette théorie

n'a pas trouvé d'appui dans ce que l'on observe lors des déterminations de la diminution de tension de vapeur.

Il est remarquable que si nous admettons qu'une solution de sel marin renferme, non des molécules $Na\,Cl$, mais des molécules $Na\,Cl + 2\,H_2O$, nous trouvons pour i, à des concentrations comprises entre 1,8317 et 0,08813 gr. mol., une valeur sensiblement constante :

Concentration.	i.
1,8317	1,654
1,8228	1,649
0,8914	1,663
0,8854	1,663
0,35587	1,677
0,1768	1,674
0,08813	1,663
0,03639	1,621
0,03546	1,61
0,02842	1,5
0,01995	1,4

La grandeur i est déduite ici de l'équation

$$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N - 2n}{n}.$$

Les expériences faites au moyen de solution de KOH donnent également pour i, à des concentrations comprises entre 2,6422 et 0,05564, une valeur constante, à condition que l'on admette qu'il y ait en solution des molécules $KOH + 5\,H_2O$. :

Concentration.	i.
2,6422	1,651
1,0356	1,671
0,75044	1,669
0,51342	1,676
0,33464	1,668
1,16626	1,654
0,09992	1,648
0,05564	1,641
0,03835	1,62
0,01278	1,5

Ici la valeur de i est déduite de l'équation

$$i = \frac{p_w - p_s}{p_w} \cdot \frac{N - 5n}{n}.$$

Finalement, je ferai encore remarquer que la différence de valeur absolue entre les résultats de M. Dieterici et les miens s'expliquent si l'on admet que dans l'appareil de M. Dieterici il n'a pas été fait suffisamment le vide. J'ai, dans mes expériences, toujours eu l'occasion d'observer que la présence d'une très petite quantité d'air empêche l'absorption de vapeur d'eau par P_2O_5. Or, si l'on admet que, par suite de la dilution insuffisante de l'air, l'absorption de vapeur d'eau n'a pas été complète, et que la tension de la vapeur d'eau qui reste est $= x$, M. Dieterici mesure $s_w - x$ au lieu de la tension de la vapeur d'eau s_w; et de même $s_z - x$ au lieu de la tension de vapeur de la solution s_z. La différence est alors $s_w - s_z$. La vapeur d'eau restante n'a donc pas dans ce cas d'influence sur la détermination de la diminution de tension de vapeur. Mais quand on détermine au contraire la constante, au lieu de lire s_w, on lit la tension plus faible $s_w - x$. Cette constante est la sensibilité de l'appareil. Si mes soupçons sont fondés, les nombres trouvés par M. Dieterici pour le rapport $\frac{s_w - x}{s_w}$ sont trop petits. On peut en outre se représenter que dans les diverses expériences de M. Dieterici la valeur de x n'était pas toujours la même. Je me vois obligé de faire cette supposition parce que la détermination de la constante de mon appareil se faisait d'une tout autre manière, et que dans ma méthode, ni la dessiccation absolue, ni le vide absolu, ne sont des conditions essentielles à la précision la plus parfaite.

Utrecht, laboratoire de chimie inorganique.

ÉTUDE THÉORIQUE DES PHÉNOMÈNES MAGNÉTO-OPTIQUES ET DU PHÉNOMÈNE DE HALL.

PAR

C. H. WIND.

INTRODUCTION.

1. Beaucoup de physiciens ont donné diverses théories des phénomènes magnéto-optiques. Généralement elles ne sont pas tout à fait d'accord avec les résultats de l'expérience, mais il y en a cependant qui expliquent tous les faits observés: telle est celle de M. GOLDHAMMER [1]), telle aussi celle de M. LORENTZ [2]), du moins si l'on complète l'hypothèse qui en forme la base, de la manière que j'ai déjà indiquée dans une communication précédente [3]). La théorie de GOLDHAMMER, au lieu d'être édifiée purement et simplement d'après les principes de la théorie électromagnétique de la lumière, s'appuie sur une hypothèse toute mathématique [4]), dont il est difficile de donner l'interprétation physique; celle de LORENTZ, qui d'ailleurs parle mieux à l'esprit, part au contraire des équations, peut-être un peu surannées, établies par HELMHOLTZ pour l'explication des phénomènes électriques.

2. Dans les pages suivantes, je vais essayer de montrer comment il est possible de construire une théorie qui rende compte, d'une manière satisfaisante, de tous les faits connus jusqu'ici dans le domaine de la magnéto-

---

[1]) GOLDHAMMER. *Wied. Ann.*, 46, p. 71, 1892.

[2]) LORENTZ. *Arch. Néerl.* 19; *Versl. en Meded.* Amsterdam. (2) 19, p. 233, 1884. VAN LOGHEM. Dissertation, Leyde, 1883.

[3]) WIND. *Versl. K. A. v. W.* Amst., 3, p. 82, 1894.

[4]) GOLDHAMMER. l. c., p. 76.

optique. Je partirai à cet effet des équations ordinaires de MAXWELL, en admettant, dans un champ magnétique, entre l'intensité du courant et la force électrique, une relation contenant déjà entièrement le phénomène de HALL. Cette théorie, qui conduira d'ailleurs à certaines conséquences, que de nouvelles observations pourront vérifier, a été tirée de celle de M. LORENTZ, en la remaniant et la complétant ainsi que son auteur lui-même m'en a donné le conseil. Comme cas particuliers, elle rend compte des phénomènes optiques ordinaires dans la réflexion ou la réfraction par un diélectrique ou un métal.

Je dirai de plus quelques mots des rapports qui existent entre cette théorie et celles de GOLDHAMMER et de DRUDE [1]), et je montrerai comment certaines particularités relatives à la réflexion de la lumière sur des miroirs métalliques, aimantés ou non, peuvent, indépendamment de toute théorie, être déduites de principes généraux.

Je ferai aussi une tentative pour arriver à la relation hypothétique dont il s'agit entre l'intensité du courant et la force électrique, en partant d'une certaine conception de la nature du mouvement de l'électricité. J'aurai enfin à faire quelques remarques relatives à cette conception.

3. Je me permettrai quelquefois de parler un peu longuement de la manière dont certaines formules mathématiques sont déduites, et de leur interprétation physique; je me permettrai aussi de dire quelques mots sur des questions relatives plutôt à la théorie électromagnétique en général qu'aux phénomènes magnéto-optiques en particulier. Afin que cependant la suite des idées ne soit pas trop confuse, j'ai fait imprimer quelques-unes de ces digressions en texte plus compact.

4. Parvenu au bout de cette étude, je tiens à exprimer à M. LORENTZ ma reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'est toujours venu en aide, tantôt fixant mon attention sur une considération inexacte, tantôt m'indiquant une voie plus courte ou une nouvelle idée à développer; d'ailleurs j'ai souvent tiré parti de considérations déjà exposées dans ses travaux sur la théorie électromagnétique de la lumière [2]). En plus d'un endroit on rencontrera des idées déjà exprimées, parfois sous une autre forme, par d'autres auteurs; le plus souvent j'en ferai mention en renvoyant au travail en question ou en citant le passage qui s'y rapporte.

---

[1]) DRUDE. *Wied. Ann.*, 46, p. 353, 1892.

[2]) Voir *Arch. Néerl.*, t. 25, 1892, et „Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern", Leyde, 1895.

5. Il ne sera peut-être pas superflu de rappeler en peu de mots les phénomènes dont il sera surtout question dans le cours de cette étude et que l'on connaît sous les noms de phénomène de HALL, de rotation de FARADAY du plan de polarisation, et de phénomène de KERR.

Lorsqu'une mince plaque métallique, rectangulaire, est traversée par un courant électrique parallèlement à deux côtés, et que l'on réunit par un fil conducteur deux points de ces côtés ayant le même potentiel, on pourra produire dans ce fil un courant électrique — le plus souvent très faible en comparaison du courant principal —, en plaçant la plaque dans un champ magnétique dont les lignes de force ne sont pas parallèles au plan de la plaque. C'est là le phénomène de HALL.

Plusieurs milieux jouissent de la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière qui les traverse, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique dont les lignes de force ne sont pas perpendiculaires à la direction du rayon lumineux. Ce phénomène, découvert par FARADAY, est connu sous le nom de rotation magnétique du plan de polarisation.

Lorsqu'un rayon lumineux, polarisé normalement ou parallèlement au plan d'incidence, est réfléchi sur un miroir de fer, de cobalt ou de nickel, le rayon réfléchi sera généralement polarisé de la même manière que le rayon incident. Si pourtant le miroir est aimanté dans une direction qui n'est pas exactement perpendiculaire au plan d'incidence, on observe dans le rayon réfléchi, outre la lumière ordinaire, une composante lumineuse polarisée perpendiculairement à la lumière ordinaire. Tel est le phénomène de KERR.

---

§ 1. NOTATIONS.

6. La fig. 1 représente le système de coordonnées dont il sera fait usage.

7. Pour abréger je me servirai de la notation vectorielle, employée aussi par M. LORENTZ [1]). Les vecteurs sont représentés par des lettres allemandes, ou par leurs trois composantes suivant les axes coordonnés, placées entre (). Ainsi

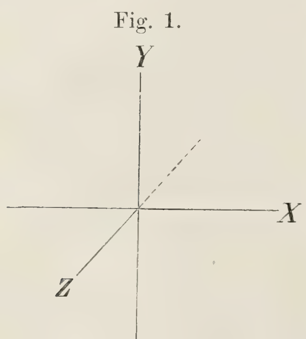


Fig. 1.

$\mathfrak{C}$ ou (u, v, w) est le courant électrique,
$\mathfrak{F}$ ou (X, Y, Z) est la force électrique,
$\mathfrak{H}$ ou (α, β, γ) est la force magnétique.

Le tenseur d'un vecteur sera parfois représenté par la lettre latine correspondante.

$\mathfrak{A}_x$ est la composante de $\mathfrak{A}$ suivant l'axe des x, $\mathfrak{A}_n$ celle suivant la normale à une surface déterminée, $\mathfrak{A}_h$ celle suivant une direction quelconque dans cette surface.

Sur la surface limite à deux milieux on représentera par $(\mathfrak{A}_n)_1$ et $(\mathfrak{A}_n)_2$ les limites de $\mathfrak{A}_n$ des deux côtés de cette surface limite.

$\dot{\mathfrak{A}}_x$, $\ddot{\mathfrak{A}}_x$, etc., tiennent lieu de $\partial \mathfrak{A}_x / \partial t$, $\partial^2 \mathfrak{A}_x / \partial t^2$, etc., $\dot{\mathfrak{A}}$ de $(\dot{\mathfrak{A}}_x, \dot{\mathfrak{A}}_y, \dot{\mathfrak{A}}_z)$, $\ddot{\mathfrak{A}}$ de $(\ddot{\mathfrak{A}}_x, \ddot{\mathfrak{A}}_y, \ddot{\mathfrak{A}}_z)$ etc. Le produit vecteur $[\mathfrak{A} . \mathfrak{B}]$ signifie $(\mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_z - \mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_y, \mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_x - \mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_z, \mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_y - \mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_x)$, le produit scalaire $\mathfrak{A}\mathfrak{B}$ signifie $AB \cos \theta$, θ étant l'angle compris entre les deux vecteurs.

$$Rot\, \mathfrak{A} \text{ tient lieu de } \left(\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial z}, \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial x}, \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial y}\right),$$

$$Div\, \mathfrak{A} \text{ de } \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial z}.$$

---

[1]) *Arch. Néerl.*, t. 25.

§ 2. Les phénomènes à considérer. Variations périodiques dans le temps et dans l'espace.

8. Dans ce qui va suivre nous ne considérerons que des perturbations électromagnétiques de l'équilibre dans des milieux isotropes.

Nous aurons parfois à nous occuper d'états stationnaires. Si l'état est variable, nous ne considérerons que des variations périodiques, et telles que toutes les quantités qui caractérisent cet état variable soient des fonctions P_0 de la forme

$$P_0 = e^{-\frac{2\pi}{T}(a_2 x + b_2 y + c_2 z)} \left\{ A_1 \cos \frac{2\pi}{T}(t - a_1 x - b_1 y - c_1 z) \right.$$
$$\left. + A_2 \sin \frac{2\pi}{T}(t - a_1 x - b_1 y - c_1 z) \right\} \ldots . 1),$$

où t représente le temps et T une période, ayant pour toutes ces quantités une valeur commune du même ordre de grandeur que la période des vibrations lumineuses. a_1, a_2, b_1, b_2, c_1 et c_2 sont des constantes ayant aussi dans toutes les expressions la même valeur, tandis que les constantes A_1 et A_2 varient généralement d'un quantité à une autre.

On reconnaît immédiatement dans P_0 l'expression générale d'un mouvement lumineux de longueur d'onde déterminée et avec absorption; d'ailleurs les perturbations électromagnétiques de l'équilibre que nous considérerons, nous les qualifierons comme mouvements lumineux, et nous nous les représenterons déjà dès l'abord comme produites et entretenues, dans le milieu considéré, par un rayon lumineux tombant sous une incidence généralement oblique sur la surface limite.

Les expressions P_0 sont les parties réelles de fonctions P_0' de la forme

$$P_0' = (A_1 + iA_2)\, e^{\delta\,\{t - (a_1 + ia_2)x - (b_1 + ib_2)y - (c_1 + ic_2)z\}} \ldots . 2),$$

où l'on a posé

$$-\frac{2\pi i}{T} = \delta \ldots\ldots\ldots\ldots 3).$$

Les expressions P_0 et P_0' se rapportent ici à des coordonnées absolument quelconques. Si cependant nous prenons comme axe des y la droite d'intersection des deux plans

$$a_1 x + b_1 y + c_1 z = 0,$$
$$a_2 x + b_2 y + c_2 z = 0,$$

les premiers membres de ces équations deviennent, les symboles x, y, z étant conservés pour les nouvelles coordonnées,

$$d_1\, x + e_2\, z,$$
$$d_2\, x + e_1\, z;$$

P_0 prend la forme

$$P = e^{-\frac{2\pi}{T}(d_2 x + e_2 z)} \left\{ A_1 \cos \frac{2\pi}{T}(t - d_1 x - e_1 z) + A_2 \sin \frac{2\pi}{T}(t - d_1 x - e_1 z) \right\} \ldots\ldots 4),$$

et P_0' devient

$$P' = (A_1 + i A_2)\, e^{\delta\,[t - (d_1 + i d_2) x - (e_1 + i e_2) z]} \ldots\ldots 5).$$

Avant de parler de ces formules, qui sont les équations les plus générales d'un mouvement lumineux, nous allons d'abord bien faire comprendre dans quel but nous avons cru devoir introduire les expressions complexes P'.

9. Nos calculs serviront à trouver quelles valeurs de la forme P nous devons attribuer aux quantités variables en question, pour qu'elles satisfassent à certaines équations fondamentales et conditions limites. Comme ces relations seront toutes linéaires et homogènes relativement à ces variables et leurs dérivées par rapport à x, y, z et t, nous pouvons, aussi longtemps qu'il n'entre pas de constantes imaginaires ou complexes dans ces équations, commencer par chercher les grandeurs complexes de la forme P' qui y satisfont, et puis, dans l'interprétation des résultats, considérer uniquement les parties réelles.

Nous remarquons immédiatement qu'une pareille expression P', nous la différentions, ou l'intégrons, par rapport à t, en la multipliant par δ, ou δ^{-1} [1]). De là une simplification dont il sera maintes fois fait usage dans la suite. Afin de bien faire voir l'usage que nous en ferons, je distinguerai différents groupes d'équations.

1°. Nous nous proposons de déduire l'explication des phénomènes d'un certain nombre d'équations en P répondant à des hypothèses physiques. Ces équations, nous les appellerons *équations primaires en* **P**.

---

[1]) Il est inutile d'ajouter une constante d'intégration, aussi longtemps qu'il s'agit de variations *périodiques*.

2°. Si dans ces équations nous remplaçons, d'après les principes mentionnés, les quantités réelles P par les grandeurs complexes P', nous obtenons les *équations primaires en* P'.

Des constantes imaginaires ou complexes n'auraient pas de sens dans les équations en P; elles ne peuvent donc y entrer, et pour la même raison n'existeront pas davantage dans les équations en P'.

3°. Les dernières équations contiennent peut-être des différentielles ou des intégrales de P' par rapport à t. Ces différentiations et ces intégrations, nous pourrons les remplacer toutes, ou en partie, par des multiplications par δ, ou δ^{-1}. Ce faisant nous obtenons un nouveau système d'équations que nous appellerons *secondaires*. Si toutes les différentations ne sont pas effectuées d'après ce principe, ces équations secondaires contiennent encore des dérivées par rapport à t; d'ailleurs, comme $\delta = - 2 \pi i / T$, quelques coefficients devront être considérés comme dépendant de T, et pourront donc être imaginaires ou complexes. Si réellement ces coefficients complexes existent, cela prouve que dans les équations primaires il y a des dérivées ou des intégrales d'ordre impair pas rapport à t.

Comme nos connaissances du mécanisme des phénomènes électriques et magnétiques laissent encore beaucoup à désirer, il est évident que nous ne pouvons encore donner un système complet *d'hypothèses physiques*, capables d'expliquer tous les phénomènes observés. Nous pouvons néanmoins essayer de trouver un système *complet d'équations primaires entre les quantités* P, complet en ce sens que tous les phénomènes observés puissent en être tirés. Un premier pas dans cette voie c'est d'admettre, comme hypothèse, un système d'équations secondaires en P' — pouvant contenir des grandeurs complexes, comme nous l'avons vu — à condition que de ce système complet d'équations nous puissions remonter aux équations primaires en P', puis à celles en P. Enfin nous pourrons alors essayer d'établir des hypothèses physiques dont les équations primaires en P soient la conséquence.

Les équations fondamentales d'où nous partirons dans la suite, pour autant qu'elles contiennent des constantes complexes, nous les considérerons comme équations secondaires dans le sens mentionné.

Nous ferons remarquer encore que nous indiquerons souvent les expressions complexes P' par les mêmes symboles dont il sera fait usage pour indiquer les expressions réelles P, sans que nous croyions nécessaire d'en prévenir chaque fois le lecteur.

10. Nous remplacerons d'abord 5) par

$$P' = AP = Ae^{\delta\left[t - R(x \sin\varphi + z \cos\varphi)\right]} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 6),$$

où A tient lieu de $(A_1 + i A_2)$, $R \sin\varphi$ de $(d_1 + i d_2)$, $R \cos\varphi$ de $(e_1 + i e_2)$.

Puis nous pouvons continuer l'examen du mouvement lumineux caractérisé par les fonctions P et P' (8.).

Remarquons d'abord qu'en général nous devons considérer R et φ comme constantes complexes; comme cas particuliers nous pouvons avoir une de ces grandeurs réelle, ou réelles toutes deux.

En parlant du facteur de périodicité P nous traiterons d'abord deux cas particuliers avant de passer au cas le plus général.

11. Si φ et R sont réels, l'équation

$$x \sin\varphi + z \cos\varphi = N \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 7)$$

représente, pour chaque valeur déterminée de N, le lieu géométrique des points pour lesquels, à un instant quelconque, la phase et l'amplitude du mouvement lumineux sont les mêmes. Ce lieu géométrique, nous le nommerons *surface d'onde*, tandis que nous donnerons le nom de *surface des phases* à ce qui généralement porte le nom de surface d'onde, savoir le lieu géométrique des points d'égale phase; et nous nommerons *surface des amplitudes* le lieu des points d'égale amplitude. Ces deux derniers lieux géométriques coïncident dans le cas dont il s'agit à présent, mais ne coïncident pas généralement.

N représente, pour chaque point, la longeur de la normale abaissée de l'origine sur la surface d'onde passant par ce point. Pour tous les points situés dans la même surface d'onde N la valeur de N est la même et P prend la forme $e^{\delta[t - RN]}$, qui indique comment la perturbation de l'équilibre varie avec le temps.

Les points de la surface d'onde $(N + dN)$ ont à l'instant $(t + dt)$ la même phase que celle de la surface N à l'instant t; la perturbation se transmet donc durant le temps dt sur une longueur dN, mesurée normalement aux surfaces d'ondes, pourvu que l'on ait

$$t + dt - R(N + dN) = t - RN, \text{ donc } RdN = dt, \text{ ou } \frac{dN}{dt} = \frac{1}{R} \quad \ldots \; 8).$$

On peut donc dire que $1/R$ est la vitesse avec laquelle une surface d'onde *de phase déterminée* se propage dans la direction de la normale menée par l'origine, et φ est l'angle que cette normale fait avec la partie positive de l'axe des z, cet angle étant mesuré vers les x positifs.

Le signe, positif ou négatif, de R indique si l'onde se propage en s'éloignant ou en se rapprochant de l'origine. Il n'y a pas d'absorption.

12. Si φ est réel, mais R complexe et égal à $(R_1 + i R_2)$ (R_1 et R_2 étant réels, l'équation 7) représente encore la surface d'onde du mouvement dans le sens prémentionné, et cette surface se propage avec une vitesse $1/R_1$. Mais il y a absorption, car dans l'amplitude entre le facteur

$$e^{-i\,\delta\,R_2\,N} = e^{-2\pi\,\frac{R_2}{T}\,N} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{9)}.$$

qui montre que l'intensité du mouvement est bien encore à tout instant la même pour tous les points de même N, mais que cette intensité augmente avec N pour R_2 négatif, et varie dans l'autre sens que N pour R_2 positif. Comme dans le cas où un mouvement lumineux réel est accompagné d'absorption, l'intensité diminue dans le sens de la propagation, il faut que dans un milieu absorbant R_2 ait toujours le même signe que R_1 (voir la fin de 11). L'absorption est évidemment d'autant plus grande, que R_2 a une plus grande valeur numérique.

13. Si φ aussi est complexe — et c'est là le cas le plus général, notamment le cas de tous les milieux métalliques où il y a un mouvement lumineux qui résulte d'un rayon incident non normal à la surface limite — on a

$$\cos\,\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}, \text{ et } \sin\,\varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}.$$

Posons $\varphi = \varphi_1 + i\,\varphi_2$, φ_1 et φ_2 représentant des angles réels; alors

$$\cos\,\varphi = \zeta\,\cos\,\varphi_1 + i\,\theta\,\sin\,\varphi_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{10)},$$
$$\sin\,\varphi = \zeta\,\sin\,\varphi_1 - i\,\theta\,\cos\,\varphi_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{11)},$$

où l'on a posé

$$2\,\zeta = e^{-\varphi_2} + e^{\varphi_2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{12)},$$
$$2\,\theta = e^{-\varphi_2} - e^{\varphi_2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{13)}.$$

D'ailleurs

$$\zeta^2 - \theta^2 = 1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{14)},$$

et pour $\varphi_2 = 0$, on a $\zeta = 1$ et $\theta = 0$.

Nous avons maintenant

$$\mathrm{P} = e^{\delta\left[t - (R_1 + i\,R_2)\,\{(\zeta\,\sin\,\varphi_1 - i\,\theta\,\cos\,\varphi_1)\,x + (\zeta\,\cos\,\varphi_1 + i\,\theta\,\sin\,\varphi_1)\,z\}\right]} \ldots \text{15)}.$$

Ainsi nous n'avons plus une seule surface d'onde dans le sens prémentionné, mais en premier lieu une surface des phases, dont l'équation peut être mise sous la forme

$$R_1\,\zeta\,(x\,\sin\,\varphi_1 + z\,\cos\,\varphi_1) + R_2\,\theta\,(x\,\cos\,\varphi_1 - z\,\sin\,\varphi_1) = N\sqrt{R_1^2\,\zeta^2 + R_2^2\,\theta^2} \ldots \text{16)},$$

N ayant la même signification que plus haut. La vitesse de propagation d'une telle surface, mesurée suivant la normale, est $1 / \sqrt{R_1^2\,\zeta^2 + R_2^2\,\theta^2}$.

Nous avons ensuite une surface des amplitudes, dont l'équation est

$$R_2\,\zeta\,(x\,\sin\,\varphi_1 + z\,\cos\,\varphi_1) - R_1\,\theta\,(x\,\cos\,\varphi_1 - z\,\sin\,\varphi_1) = N'\sqrt{R_1^2\,\theta^2 + R_2^2\,\zeta^2} \ldots \text{17)},$$

N' étant la longueur de la perpendiculaire abaissée de l'origine sur cette surface. Dans le cas précédent (12.) l'intensité de l'absorption était simplement déterminée par R_2; maintenant elle l'est par

$$\sqrt{R_1^2\,\theta^2 + R_2^2\,\zeta^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 18).$$

Appelons $(\varphi_1 + \chi_p)$ et $(\varphi_1 + \chi_a)$ les angles que les normales aux surfaces des phases et des amplitudes forment avec l'axe des z; il résulte de 16) que

$$tg\,\chi_p = \frac{R_2\,\theta}{R_1\,\zeta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 19),$$

et de 21) que

$$tg\,\chi_a = -\frac{R_1\,\theta}{R_2\,\zeta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 20).$$

La forme de la fonction P suppose (voir 8.) que nous ayons donné à l'axe des y une position déterminée. Des équations 16) et 17) il résulte que cette position est parallèle aux directions des surfaces des ondes et des amplitudes. Dans 8. nous avons déjà admis que le mouvement lumineux dans le métal est produit et entretenu par un rayon lumineux qui rencontre quelque part la surface limite, sous une incidence généralement oblique; nous supposons maintenant encore que ce rayon lumineux, avant de pénétrer dans le métal, soit un rayon ordinaire dans un milieu transparent, où les surfaces des phases et des amplitudes coïncident. Il est dès lors évident que dans le métal les surfaces des phases et des amplitudes doivent être toutes deux parallèles à l'intersection de la surface d'onde incidente avec la surface limite. Comme cette intersection est perpendiculaire au plan d'incidence, la supposition en question revient à prendre l'axe des y normal au plan d'incidence.

14. Si nous prenons l'axe des z perpendiculaire à la surface limite, on a

$$R\ sin\,\varphi = \mathrm{R}\ sin\,\Phi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 21),$$

R étant l'inverse de la vitesse de propagation de la lumière incidente dans le milieu ambiant, et Φ l'angle d'incidence. Bien que cette relation, qui contient pour les diélectriques la loi ordinaire de la réfraction, ne puisse être démontrée que beaucoup plus loin (46.), nous nous en servirons déjà pour en tirer quelques conséquences.

Mettons pour un moment la quantité complexe R sous la forme $\varrho e^{i\tau}$, ϱ et τ étant réels; alors 21) donne les relations

$$\zeta\,cos\,\tau\,sin\,\varphi_1 + \theta\,sin\,\tau\,cos\,\varphi_1 = \frac{\mathrm{R}}{\varrho}\,sin\,\Phi \quad \ldots\ldots\ldots \quad 22),$$

$$\zeta\,sin\,\tau\,sin\,\varphi_1 - \theta\,cos\,\tau\,cos\,\varphi_1 = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 23).$$

De 23) il résulte que

$$\frac{\theta}{\zeta} = tg\,\tau\,tg\,\varphi_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 24),$$

et 14) donne

$$\zeta^2 = \frac{1}{1 - tg^2\,\tau\, tg^2\,\varphi_1}\ ,\quad \theta^2 = \frac{tg^2\,\tau\, tg^2\,\varphi_1}{1 - tg^2\,\tau\, tg^2\,\varphi_1}\ . \quad \ldots\ldots 25),$$

tandis que nous tirons de 22):

$$\frac{sin\,\varphi_1}{\sqrt{1 - tg^2\,\tau\, tg^2\,\varphi_1}} = \frac{R}{\varrho}\, sin\,\Phi\, cos\,\tau \ldots\ldots\ldots 26).$$

Cette équation détermine l'angle φ_1, lorsque R, Φ, ϱ et τ sont donnés. Il en résulte que l'on a toujours

$$tg^2\,\varphi_1 < cotg^2\,\tau \ldots\ldots\ldots 27).$$

Les angles χ_p et χ_a, qui avec φ_1 déterminent les directions des surfaces des phases et des amplitudes (voir 12.) sont donnés par les équations

$$tg\,\chi_p = tg^2\,\tau\, tg\,\varphi_1 \ldots\ldots\ldots 28),$$
$$tg\,\chi_a = -\, tg\,\varphi_1 \ldots\ldots\ldots 29).$$

La surface des amplitudes est donc normale à l'axe des z, et par suite parallèle à la surface limite. On le voit aussi à la forme que prend son équation 17), savoir

$$z = N. \ldots\ldots\ldots 30).$$

Pour la forme 18), qui détermine l'absorption, nous pouvons écrire

$$\frac{R_2\,\zeta}{cos\,\varphi_1} \ldots\ldots\ldots 31),$$

et cette expression remplace ici le R_2 du cas traité au n° 12.

Que la surface limite donne la direction de la surface des amplitudes, cela peut se déduire, sans faire usage de 21), de cette circonstance que tous les points de la surface limite se comportent de la même façon vis-à-vis du mouvement incident, en ce qui regarde l'amplitude; ils devront donc se comporter aussi de la même façon vis-à-vis du mouvement à l'intérieur du métal.

15. Nous avons supposé que la période T des perturbations périodiques était du même ordre de grandeur que la période des vibrations lumineuses; nous ne considérons donc que des vibrations *excessivement rapides*, et nous pouvons profiter de la simplification résultant de ce que nous n'avons pas à tenir compte d'une aimantation du milieu, aussi longtemps du moins qu'il n'existe pas d'autres forces magnétiques que celles qui accompagnent ces perturbations elles-mêmes. Si en dehors de ces forces périodiques, il existe d'autre part une force magnétique constante $\mathfrak{N}$, l'aimantation correspondante du milieu joue bien un certain rôle, mais nous pouvons encore faire abstraction des variations de l'aimantation qui résulteraient des forces périodiques.

§ 3. Les équations de Maxwell et les conditions limites dans le cas où il n'y a pas de force magnétique „extérieure".

16. Suivant les idées de Maxwell tous les corps peuvent présenter le phénomène connu sous le nom de *courant électrique*. En chaque point et à chaque instant, ce courant a une certaine direction et une certaine intensité, de sorte que, mesuré au moyen d'une unité déterminée — nous choisissons l'unité électromagnétique —, il peut toujours être représenté par un vecteur $\mathfrak{C}$. D'après Maxwell ce vecteur est distribué solénoïdalement à travers l'espace, de sorte que l'on a partout:

$$Div\ \mathfrak{C} = 0 \qquad \text{I)},$$

et à la limite entre deux milieux

$$(\mathfrak{C}_n)_1 = (\mathfrak{C}_n)_2 \qquad \text{II)}.$$

Il résulte de là que nous pouvons nous figurer exactement un courant électrique, pour ce qui regarde du moins les caractères mentionnés, comme mouvement d'un fluide incompressible *E*, remplissant tout l'espace. Ce liquide représente donc, dans cette image, l'agent que nous appelons *électricité*.

17. Nous entrons aussi dans les idées de Maxwell en introduisant un vecteur $\mathfrak{H}$ que nous appellerons la *force magnétique* et que nous définirons dans notre cas — où il s'agit de mouvements lumineux pour lesquels, d'après 15., nous pouvons faire abstraction des propriétés magnétiques des milieux — par la relation

$$Rot\ \mathfrak{H} = 4\,\pi\,\mathfrak{C} \qquad \text{A)}$$

et par les conditions de distribution solénoïdale:

$$Div\ \mathfrak{H} = 0 \qquad \text{III)},$$

$$(\mathfrak{H}_n)_1 = (\mathfrak{H}_n)_2 \qquad \text{IV)}.$$

A A) nous pouvons, comme on sait, ajouter encore la condition limite

$$(\mathfrak{H}_h)_1 = (\mathfrak{H}_h)_2 \qquad \text{V)}.$$

18. Maintenant il s'agit d'introduire l'équation du mouvement de l'électricité.

A cet effet il est avantageux de rendre plus précise l'idée que, d'après le n° 16, nous nous faisons de l'électricité. Nous venons de dire déjà que nous pouvons nous la représenter comme un fluide incompressible *E*, remplissant tout l'espace.

Cette matière E, nous allons nous la figurer comme reliée, d'une manière dont nous n'avons pas à nous occuper, à différents systèmes matériels α_1, α_2, etc...., répondant chacun à une des formes d'énergie A_1, A_2, etc., que nous observons dans un champ électromagnétique.

Nous nous figurons ces systèmes α_1, α_2, etc., comme porteurs des énergies A_1, A_2, etc.. Accouplés à la matière E ils exerceront sur elle certaines forces. Ces forces, mesurées par unité de quantité de matière E, nous les représenterons par le symbole $\mathfrak{K}_i$; elles sont l'image des vecteurs que nous appelons *forces agissant sur l'électricité*; en chaque point elles ont une direction et une intensité déterminées.

C'est par l'action de ces forces $\mathfrak{K}_i$ que dans cet ordre d'idées les différentes espèces d'énergie A_i sont transformées totalement ou en partie les unes dans les autres. Chacune de ces forces accomplit à tout déplacement d'électricité un travail égal à la diminution de la forme correspondante d'énergie A_i. Nous admettons comme forces qui agissent sur l'électricité: la *force électrique par induction* $\mathfrak{K}_1$, *l'élasticité diélectrique* $\mathfrak{K}_2$, la *résistance* $\mathfrak{K}_3$, et puis des forces $\mathfrak{K}_4$, $\mathfrak{K}_5$, $\mathfrak{K}_6$ que nous appelons *forces électromotrices*; elles correspondent respectivement à l'énergie électromagnétique A_1, à l'énergie électrostatique A_2, à l'énergie thermique A_3 (développement de chaleur dans les conducteurs), à la chaleur du phénomène de Peltier A_4, à l'énergie chimique des couples galvaniques A_5, et à l'énergie chimique des électrolytes A_6.

En dehors de ces forces nous admettons encore certaines forces issues des liaisons, qui existent entre les éléments de la matière E par suite de la propriété de la distribution solénoïdale. On peut se représenter ces forces de liaison comme des pressions hydrostatiques, qui transmettent aux éléments de la matière E l'action d'éléments éloignés des systèmes α_i. Mesurée par unité de quantité de E, et représentée par le symbole $\mathfrak{K}_0$, nous avons ainsi une force qui à son tour a en chaque point une direction et une intensité déterminées, et est pour nous l'image du vecteur que nous appelons *force électrostatique*.

C'est la somme des vecteurs nommés force électrostatique et force électrique par induction que nous appelons la *force électrique* et que nous représentons par le symbole $\mathfrak{F}$.

Une relation importante entre toutes les forces qui, en un même point, agissent sur l'électricité, s'obtient au moyen d'une nouvelle hypothèse à l'égard de la matière E. En effet nous supposons que ce fluide n'a pas de masse sensible [1]) et que par conséquent il ne peut

[1]) Si jamais il était expérimentalement démontré que l'électricité (dans cet ordre d'idées) doit être considérée comme une matière pondérable, nous n'aurions pas encore à abandonner la représentation exposée dans le texte; une légère modification lui permettrait de servir encore, de même que toutes les considérations qui s'y rattachent. En effet, nous pourrions alors nous figurer les éléments du fluide E comme liés à un nouveau système α, qui partagerait tous les mouvements du fluide et, ayant une certaine masse, pourrait prendre l'énergie cinétique que, d'après l'expérience, nous devrions attribuer au fluide E.

lui-même avoir de l'énergie cinétique capable de se transformer à son tour dans les énergies A_i. Cette hypothèse nous conduit à cette relation, que toutes les forces qui agissent sur l'électricité se font équilibre en chaque point, de sorte que l'on a partout:

$$\Sigma\, \mathfrak{K}_i + \mathfrak{K}_0 = 0.$$

Afin de pouvoir étendre encore nos connaissances relatives à ces forces, nous ferons la remarque suivante. Nous avons déjà dit plus haut que les forces $\mathfrak{K}_i$ exercent un certain travail à chaque déplacement (*réel*) de l'électricité, travail mesuré par la diminution des énergies correspondantes A_i. Mais on peut parler aussi d'un travail (virtuel) des forces $\mathfrak{K}_i$, répondant à un certain déplacement *virtuel* de l'électricité, même dans le cas où un tel déplacement n'entraîne pas en général un changement déterminé dans la forme correspondante d'énergie [1]).

Nous déterminons un déplacement virtuel élémentaire de l'électricité en donnant pour chaque point la quantité élémentaire d'électricité qui aurait traversé un élément de surface dirigé en ce point normalement au déplacement; cette quantité, rapportée à l'unité de surface, est prise comme tenseur d'un vecteur $\mathfrak{e}$, auquel on donne de plus la direction du déplacement considéré. C'est enfin ce vecteur $\mathfrak{e}$ dont la distribution à travers tout l'espace détermine le déplacement virtuel de l'électricité.

Il résulte de ce qui vient d'être dit, que le travail W_i de la force $\mathfrak{K}_i$, correspondant à un déplacement virtuel élémentaire de l'électricité, est exprimé par

$$W_i = \int \mathfrak{K}_i\, \mathfrak{e}\, d\tau\,,$$

$\mathfrak{K}_i\, \mathfrak{e}$ étant le produit scalaire des vecteurs $\mathfrak{K}_i$ et $\mathfrak{e}$; l'intégrale doit être étendue à tout l'espace. Dans tous les cas où l'on peut juger de la valeur

[1]) Nous ne pouvons parler d'une augmentation ou d'une diminution d'énergie comme déterminée par un déplacement virtuel de l'électricité que dans le cas de formes d'énergie, dont la quantité dépend uniquement de la position des éléments de l'électricité et qui, par suite, ont le caractère d'énergie potentielle, comme p. e. l'énergie électrostatique. Si par contre nous considérons l'énergie électromagnétique, il est facile de voir que là il ne correspond pas une variation déterminée d'énergie à un certain déplacement virtuel de l'électricité. Si nous avons un certain mouvement électrique, il y répond à chaque instant une certaine quantité d'énergie électromagnétique, distribuée d'une certaine façon dans l'espace. Pour un autre état de mouvement, que l'on pourrait faire naître en faisant varier le précédent, il existera aussi à chaque instant une certaine distribution de l'énergie A_1; il répond donc à la variation de l'état de mouvement à chaque instant une variation déterminée de l'énergie A_1. Mais pour nous figurer un tel mouvement varié (voir n[0] 16) nous devons nous imaginer *à chaque instant* un déplacement virtuel de E, et ce déplacement doit être une fonction du temps telle que l'ensemble des positions variées des éléments de E réponde à un état imaginable de mouvement de l'électricité (le mouvement varié). Si donc nous ne considérons qu'*un seul* déplacement virtuel de E *à un instant déterminé*, nous n'introduisons pas encore un mouvement varié, de sorte qu'il ne peut encore être question d'une variation déterminée de l'énergie A_1 en chaque point.

du travail W_i en partant de certaines expériences ou de suppositions quelconques, cette équation nous apprend quelque chose relativement au vecteur $\mathfrak{K}_i$. Remarquons encore que, si l'on ne connaît le travail W_i, et par suite l'intégrale $\int \mathfrak{K}_i \mathfrak{e}\, d\tau$, que pour des distributions *solénoïdales* de $\mathfrak{e}$, on pourra désigner différents vecteurs $\mathfrak{K}_i$ qui satisfont à cette dernière équation. Cette indétermination peut le plus souvent être levée au moyen d'hypothèses bien simples (relatives par exemple au milieu dans lequel la force agit); du reste elle n'entraîne aucune difficulté, puisque différentes forces $\mathfrak{K}_i$, qui pour les mêmes déplacements $\mathfrak{e}$ effectuent le même travail, peuvent être considérées comme équivalentes.

Pénétrons maintenant plus avant dans l'étude du système formé par la matière E et le système z_1 (porteur de l'énergie électromagnétique comme nous l'avons dit plus haut) qui y est lié; cette combinaison de E et z_1, nous l'appellerons *le système électromagnétique*. Alors la force électrique $\mathfrak{F}$ peut être considérée comme résultant des forces de liaison de ce système, et toutes les autres forces $\mathfrak{K}_2$, $\mathfrak{K}_3$ . . ., qui agissent sur l'électricité, comme forces *extérieures*. La matière E n'ayant pas de masse, la résultante des forces extérieures doit en chaque point être égale et de signe contraire à $\mathfrak{F}$.

A ce système électromagnétique nous pouvons maintenant (d'après les idées de MAXWELL) appliquer des considérations connues de la mécanique afin d'en trouver les équations de mouvement. Nous pouvons par exemple nous servir du principe de D'ALEMBERT. Imaginons pour un moment une variation d'état du système électromagnétique, compatible avec les liaisons, et supposons que cette variation soit une fonction continue du temps; alors elle sera déterminée à chaque instant par certaines variations des coordonnées du système, auxquelles correspond à chaque instant un travail déterminé des forces extérieures; ce travail, nous le représentons par W_u. De plus, à l'ensemble des états variés du système correspond un certain état de mouvement que nous appellerons le „mouvement varié”. Dans ce mouvement varié nous avons à considérer des vitesses variées aussi bien qu'une variation de l'énergie cinétique du système. Représentons par T cette énergie et par δT sa variation qui répond au passage du mouvement réel au mouvement varié. T étant exprimée en fonction des vitesses du système, nous pouvons exprimer δT au moyen des variations des vitesses. Si maintenant nous donnons, dans cette expression, aux variations des vitesses des valeurs égales aux variations des coordonnées correspondantes, nous obtenons un infiniment petit que nous représenterons par $\delta' T$ et qui, à son tour, est une fonction du temps. Or, le principe de D'ALEMBERT donne la relation [1])

$$W_u = \frac{d}{dt}\,\delta' T - \delta T.$$

[1]) LORENTZ. La théorie etc., p. 7.

Comme W_u représente aussi le contraire du travail de la force électrique $\mathfrak{F}$, on peut s'attendre à ce que, en appliquant cette équation, on arrive à une autre donnant la relation entre la force $\mathfrak{F}$ et le mouvement de l'électricité, pourvu que T soit connu en fonction des quantités qui déterminent ce mouvement. Si nous connaissons l'énergie électromagnétique A_1 dans sa dépendance de la répartition du courant, et qu'en outre nous considérons cette énergie comme l'énergie cinétique du système électromagnétique, nous saurons en même temps comment T dépend de la répartition du courant, et la relation entre $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{C}$ dont il vient d'être question peut être déduite.

Par la voie indiquée [1]) ou par une autre on peut arriver à une équation telle que

$$Rot\, \mathfrak{F} = - \dot{\mathfrak{H}}.$$

19. Il ne me paraît pas bien simple de modifier d'une manière rationnelle la déduction indiquée de l'équation

$$Rot\, \mathfrak{F} = - \dot{\mathfrak{H}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad B),$$

à laquelle se joint la condition limite

$$(\mathfrak{F}_h)_1 = (\mathfrak{F}_h)_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad VI),$$

pour un champ où, à côté des perturbations périodiques, il existe partout une force magnétique constante $\mathfrak{M}$; et c'est là le cas dont il s'agit ici principalement. C'est pourquoi il me semble recommandable d'accepter tout simplement cette équation comme *une des hypothèses fondamentales* de la théorie de Maxwell.

Cette manière de voir est d'accord avec celles de Hertz et de M. Heaviside; elle est justifiée par le fait qu'on peut arriver à l'explication d'un grand nombre de phénomènes électromagnétiques en partant de cette hypothèse combinée aux relations précédentes A), I) . . . . V).

---

§ 4. Autres relations entre $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{F}$, spécialement dans le cas du § 3.

20. Le système d'équations A), B), I), ... VI), ne suffit pas encore pour décrire complètement les phénomènes électromagnétiques, tels qu'ils se présentent dans la nature. Elles suffisent cependant pour prévoir quelles forces magnétiques et électriques correspondent à une distribution donnée de courant; mais pour une explication complète des phénomènes il est encore nécessaire que l'on puisse prédire quelle sera la distribution

[1]) Lorentz, La théorie etc.

à travers l'espace du courant et des autres quantités qui s'y rattachent, *dans des circonstances déterminées*, c. à. d. étant données les forces électromotrices et les autres forces extérieures (dans le sens indiqué p. 133) agissant sur l'électricité. Nous y arrivons à l'aide des considérations suivantes.

Remarquons d'abord que toutes les forces qui agissent sur l'électricité sont en chaque point et à tout instant en équilibre. Appelons $\mathfrak{K}_2$ l'élasticité diélectrique, $\mathfrak{K}_3$ la résistance et $\Sigma\, \mathfrak{K}_e$ l'ensemble des forces électromotrices; nous avons alors la relation

$$\mathfrak{F} + \mathfrak{K}_2 + \mathfrak{K}_3 + \Sigma \mathfrak{K}_e = 0 \,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\, 32).$$

Nous supposerons connues les forces électromotrices $\mathfrak{K}_e$ s'il en existe. Nous ne pouvons pas considérer l'élasticité diélectrique et la résistance comme données explicitement; elles dépendent cependant d'une certaine manière du courant $\mathfrak{C}$ et des constantes qui déterminent la nature du milieu. Nous pouvons maintenant — en nous appuyant sur certains faits empruntés à l'expérience et ayant rapport à la nature de ces relations — arriver à une hypothèse plausible relativement à la forme de la relation entre $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{C}$, dans laquelle passe l'équation 32), lorsqu'on remplace $\mathfrak{K}_2$ et $\mathfrak{K}_3$ par leurs expressions en fonction de $\mathfrak{C}$ et des constantes en question. Pour arriver à cette relation, qui complètera notre système d'équations, nous allons d'abord considérer quelques cas particuliers.

21. *Premier cas:* milieu diélectrique, où n'agissent pas de forces électromotrices.

D'après MAXWELL, la valeur de l'énergie électrostatique, qui dans un diélectrique correspond à un déplacement d'électricité (mesuré à partir de l'état naturel) $\mathfrak{D}$ (ce n'est autre chose ici que le déplacement diélectrique) est, en chaque point d'un milieu isotrope, par unité de volume $\frac{1}{2}\, \nu \mathfrak{D}^2$ ($\mathfrak{D}^2$ étant une puissance scalaire), où ν est une certaine constante, dépendant de la nature du milieu. A cette énergie électrostatique correspond (18.) l'élasticité diélectrique, dont le travail pour un déplacement virtuel élémentaire $\mathfrak{e}$ (mesuré à partir de l'état considéré) est donné par la diminution de l'énergie électrostatique, c.à.d. en chaque point, par unité de volume, par $-\nu\, \mathfrak{D}\, \mathfrak{e}$ (voir la note p. 132), $\mathfrak{D}\, \mathfrak{e}$ étant encore un produit scalaire. Nous avons donc:

$$\int \mathfrak{K}_2\, \mathfrak{e}\, d\tau = - \int \nu\, \mathfrak{D}\, \mathfrak{e}\, d\tau,$$

et à cette relation il est satisfait par

$$\mathfrak{K}_2 = - \nu \mathfrak{D}.$$

Du reste nous avons $\mathfrak{E} = \dot{\mathfrak{D}}$, ou bien, pour nos mouvements périodiques (voir 9.), $\mathfrak{E} = \delta\, \mathfrak{D}$, de sorte que dans le système d'équations secondaires (9.) la relation cherchée, dans le cas actuel où la force électrique $\mathfrak{F}$ ne fait équilibre qu'à $\mathfrak{K}_2$, devient

$$\mathfrak{F} = \frac{\nu}{\delta}\, \mathfrak{E} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 33).$$

Le coëfficient ν/δ est imaginaire, ce que nous devons interpréter conformément à 9. D'autre part nous ne devons pas exclure à priori une dépendance de ν de la période, autant du moins que nous aurons affaire à des oscillations.

22. *Deuxième cas:* milieu conducteur, sans forces électromotrices.

Si dans un tel milieu conducteur il existe un courant constant $\mathfrak{E}$, il se manifeste un dégagement de chaleur. A ce dégagement de chaleur correspond, comme force extérieure, la résistance (18.) $\mathfrak{K}_3$. Le travail que cette force effectue en chaque point par unité de volume et pendant un temps dt est égal, d'après la loi de Joule, à $- \varkappa\, \mathfrak{E}^2\, dt$, $\varkappa$ étant la résistance spécifique. Pour ce travail nous pouvons encore écrire $- \varkappa\, \mathfrak{E}\, \mathfrak{E}\, dt$ ou $- \varkappa\, \mathfrak{E}\, d\, \mathfrak{D}$, $d\mathfrak{D}$ étant le déplacement *réel* d'électricité pendant l'intervalle de temps dt.

En admettant que pour un déplacement électrique *virtuel* $\mathfrak{e}$ le travail de la résistance par unité de volume puisse se mettre, pour chaque point, sous la forme correspondante $- \varkappa\, \mathfrak{E}\mathfrak{e}$, nous pouvons poser pour chaque point

$$\mathfrak{K}_3\, \mathfrak{e} = - \varkappa\, \mathfrak{E}\, \mathfrak{e}$$

ou bien

$$\mathfrak{K}_3 = - \varkappa\, \mathfrak{E},$$

de sorte qu'il résulte de la relation 32):

$$\mathfrak{F} = \varkappa\, \mathfrak{E} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 34).$$

Cette équation exprime la loi d'Ohm et par suite est d'accord avec l'expérience; nous trouvons là une justification de notre hypothèse de tout à l'heure. Si, comme il est probablement légitime d'admettre, la loi de Joule subsiste encore pour des courants variables, et si la même hypothèse que tantôt est encore permise pour ces courants, la formule 34), sans plus, peut encore être considérée comme la relation qui lie $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{F}$ dans le cas des oscillations électriques. Il va sans dire qu'ici la dépendance de $\varkappa$ de la période ne pourrait être exclue à priori.

23. *Troisième cas:* milieu ayant à la fois les propriétés d'un diélectrique et d'un conducteur; pas de forces électromotrices.

Ici nous avons à considérer des transformations entre énergies électromagnétique, électrostatique et thermique, de sorte que nous devons admettre que la force électrique fait équilibre à l'élasticité diélectrique et la résistance combinées.

Si nous supposons qu'ici pour un déplacement virtuel d'électricité $\mathfrak{e}$ le travail de l'élasticité diélectrique soit encore représenté par $- \mathfrak{E}\, \mathfrak{e}.\, \nu_1/\delta$,

tout comme dans un diélectrique absolu (21.), et que le travail de la résistance soit encore — $\varkappa_1 \mathfrak{C}\mathfrak{e}$, comme pour un bon conducteur (22.), nous aurons

$$\mathfrak{K}_2 = -\frac{\nu_1}{\delta}\mathfrak{C}, \quad \mathfrak{K}_3 = -\varkappa_1 \mathfrak{C};$$

et (32) donnera

$$\mathfrak{F} = \left[\frac{\nu_1}{\delta} + \varkappa_1\right]\mathfrak{C} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 35).$$

Dans ces formules, ν_1 et $\varkappa_1$ sont des constantes qui dépendent de la nature du milieu et correspondent aux constantes ν et $\varkappa$ des deux cas précédents.

Toutefois nous pourrions aussi nous imaginer qu'il y ait deux espèces d'électricité, soumises toutes deux à l'action de la force électrique, mais dont l'une des deux seulement soit affectée par la résistance tandis que l'autre soit assujettie à l'élasticité diélectrique seule. Nous pourrions alors décomposer le courant en deux portions $\mathfrak{C}_c$ et $\mathfrak{C}_d$, dont la première obéît à la loi des conducteurs parfaits, exprimée par 34), et l'autre à celle des diélectriques absolus, exprimée par 33), de sorte que l'on aurait

$$\mathfrak{C}_c = \frac{1}{\varkappa_2}\mathfrak{F}, \quad \mathfrak{C}_d = \frac{\delta}{\nu_2}\mathfrak{F},$$

ce qui donnerait pour la relation cherchée:

$$\mathfrak{C} = \left[\frac{1}{\varkappa_2} + \frac{\delta}{\nu_2}\right]\mathfrak{F} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 36).$$

Dans ce mode de représentation, $\varkappa_2$ et ν_2 seraient deux constantes qui dépendraient de la nature du milieu et correspondraient aux constantes $\varkappa$ et ν des deux cas précédents.

Sans vouloir faire un choix entre ces deux acceptions et quelques autres que l'on pourrait encore se former [1]), nous ferons remarquer que les deux relations 35) et 36) peuvent être considérées toutes deux — pour des courants périodiques — comme cas particuliers d'une relation plus générale:

$$\mathfrak{C} = p\mathfrak{F},$$

prise comme équation secondaire (9.), et dans laquelle p est une grandeur complexe, dépendant de la nature du milieu et de la période des variations du courant.

[1]) Du choix que l'on fera entre ces deux acceptions dépendront les valeurs que l'on pourra tirer des expériences pour les deux constantes, qui — différentes dans les deux cas — correspondent à ce qu'on appelle la constante diélectrique et la résistance spécifique. En effet, on doit considérer dans la première acception un conducteur parfait et un diélectrique absolu comme des cas particuliers d'un milieu jouissant de propriétés plus générales, et dont la particularité consiste en ce que dans le premier cas la constante ν_1 et dans l'autre la constante $\varkappa_1$ est nulle. Dans la seconde acception on aura ν_2 qui devient infini pour un conducteur et $\varkappa_2$ qui devient infini pour un diélectrique, si l'on considère ces milieux comme cas particuliers d'un autre à propriétés plus générales (Voir POINCARÉ, Electricité et Optique, T. I, p. 190.)

24. D'accord avec ce qui précède, nous admettrons — s'il s'agit d'un mouvement lumineux dans un milieu quelconque non assujetti à une force magnétique „extérieure" — qu'en tout point où n'agissent pas de forces électromotrices la relation en question entre $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{F}$ est exprimée par

$$\mathfrak{C} = p\,\mathfrak{F} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 37).$$

Nous considérons cette équation comme secondaire, dans le sens que nous avons attaché à ce mot au n°. 9, et p comme une grandeur généralement complexe et dépendant de la nature du milieu et de T.

D'après ce que nous avons dit au n°. 9, à l'équation secondaire 37) peut correspondre une équation primaire de la forme

$$A_0\,\mathfrak{C} + A_1\,\dot{\mathfrak{C}} + A_2\,\ddot{\mathfrak{C}} + \ldots = B_0\,\mathfrak{F} + B_1\,\dot{\mathfrak{F}} + B_2\,\ddot{\mathfrak{F}} + \ldots \quad 38),$$

p étant lié par la relation

$$(A_0 + A_1\,\delta + A_2\,\delta^2 + \ldots)\,p = (B_0 + B_1\,\delta + B_2\,\delta^2 + \ldots) \quad 39)$$

aux coëfficients de 38) et à δ.

Il va sans dire que l'équation 38) renferme la relation qui correspond au cas d'un courant stationnaire.

De même que les formes de la relation cherchée, données dans les formules 35) et 36), celles données par 33) et 34) sont contenues dans la formule 38).

25. Dans le cas où il y a des forces électromotrices, ces dernières font, avec la force électrique $\mathfrak{F}$, équilibre aux forces extérieures de plus haut. D'après les considérations 21....24., c'est dans ce cas la résultante des forces électromotrice et électrique qui doit être mise à la place de cette dernière; de sorte que c'est le vecteur $(\mathfrak{F} + \mathfrak{E})$ qui vient remplacer le vecteur $\mathfrak{F}$, $\mathfrak{E}$ représentant en chaque point la force électromotrice. Si l'on voulait admettre que, sur les deux espèces d'électricité, dont il vient d'être question au n°. 23, puissent agir des forces électromotrices différentes $\mathfrak{E}_1$ et $\mathfrak{E}_2$, on devrait, dans les deux dernières équations qui précèdent 36), remplacer $\mathfrak{F}$ par $(\mathfrak{F} + \mathfrak{E}_1)$ et $(\mathfrak{F} + \mathfrak{E}_2)$ respectivement, de sorte que l'équation 36) avec la substitution susdite ne subsisterait dans ce cas que moyennant la définition: $\mathfrak{E} = (1/\varkappa_2 \,.\, \mathfrak{E}_1 + \delta/\nu_2 \,.\, \mathfrak{E}_2)/(1/\varkappa_2 + \delta/\nu_2)$. Du reste il nous faudrait supposer qu'ici, indépendamment de l'existence des forces électromotrices, les considérations précédentes, relatives à l'élasticité diélectrique et à la résistance, fussent encore applicables en chaque point. Enfin, en tenant compte de cette restriction, nous aurions, à la place de l'équation 37), la relation

$$\mathfrak{C} = p\,(\mathfrak{F} + \mathfrak{E}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 40).$$

S'il n'y a pas de forces électromotrices, la distribution du courant est, à tout instant, déterminée comme fonction de la distribution à un instant déterminé, d'après les relations A), B), 37), I)...VI); en effet étant éliminés deux vecteurs, p. ex. $\mathfrak{J}$ et $\mathfrak{H}$, il nous resterait un système d'équations qui déterminerait entièrement le troisième vecteur $\mathfrak{C}$ comme fonction de sa distribution à un instant déterminé. D'ailleurs il est clair que nous pouvons obtenir à un instant déterminé *tout* mouvement électrique voulu, pourvu qu'il satisfasse aux conditions de solénoïdalité, en attribuant à chaque point de l'espace une force électromotrice convenable. Car les valeurs arbitraires de $\mathfrak{C}$ détermineraient, par les relations A) etc., le $\mathfrak{H}$ en chaque point, et les variations arbitraires de $\mathfrak{C}$ les variations de $\mathfrak{H}$ dans le temps; ces dernières à leur tour détermineraient $\mathfrak{J}$ au moyen des relations B) et VI); enfin utilisant l'équation 40) on pourrait en chaque point et pour chaque instant choisir telles valeurs de $\mathfrak{E}$ qu'il fût satisfait à tout le système d'équations.

---

§ 5. Equations fondamentales dans le cas où il existe une force magnétique „extérieure" $\mathfrak{N}$.

26. Les équations A), B), 37) et I)...VI) forment un système complet, suffisant pour servir de base à l'explication des phénomènes optiques ordinaires, pourvu qu'on admette que la lumière, dans les divers milieux, consiste en perturbations électromagnétiques, périodiques, très rapides. Elles renferment aussi l'explication des phénomènes électriques qui s'observent lorsque des courants électriques continus traversent des conducteurs.

Mais elles ne renferment plus, telles quelles, les phénomènes connus sous les noms de phénomène de Hall, rotation électromagnétique du plan de polarisation et phénomène de Kerr (voir l'introduction). Produisons p. ex. une force magnétique „extérieure" $\mathfrak{N}$ en distribuant d'une certaine manière à travers l'espace un courant d'aimantation constant $\mathfrak{C}_1$; nous nous servirons du symbole $\mathfrak{C}$ pour représenter le mouvement électrique qui a lieu dans le champ *outre* le courant $\mathfrak{C}_1$. Si pendant l'existence de la force magnétique $\mathfrak{N}$ et du courant d'aimantation $\mathfrak{C}_1$ les relations A), B), 37), I)...VI) s'appliquaient encore au mouvement électrique existant dans le champ *à côté* du courant $\mathfrak{C}_1$, un mouvement électrique, caractérisé par une certaine distribution du courant $\mathfrak{C}$, qui *en dehors* du champ magnétique satisferait aux conditions énoncées,

serait encore d'accord avec ces relations *dans* le champ et pourrait donc exister à côté du mouvement $\mathfrak{C}_1$. En d'autres termes, le champ magnétique n'aurait absolument aucune influence sur les mouvements électriques qui peuvent exister à côté du courant d'aimantation, et ni le phénomène de HALL, ni les phénomènes magnéto-optiques ne pourraient se produire. L'existence d'une influence des forces magnétiques extérieures sur le mouvement électrique réel prouve donc pour le moins que les relations A), B), 37), I)...VI) ne subsistent pas toutes sans modifications, si l'on introduit une force magnétique constante $\mathfrak{N}$.

27. Il n'est pas admissible que les relations I) et II) soient modifiées par l'introduction de cette force, puisqu'elles expriment la propriété fondamentale de la distribution solénoïdale du courant électrique. Nous n'avons d'autre part rien à changer aux relations A), III), IV) et V), si nous les considérons simplement comme définissant le vecteur $\mathfrak{H}$ et que nous ne considérons plus maintenant la grandeur $\mathfrak{H}$ comme la vraie force magnétique (nous ne nous occuperons pas de la signification que l'on pourrait attacher ici à ce mot, ni de la valeur que cette force pourrait avoir), mais plutôt comme la force magnétique qui existerait, pour une même distribution du courant (toujours imaginable, voir 25.), si la force $\mathfrak{N}$ n'existait pas.

Seule la relation B), et avec elle VI) et 37), peuvent subir l'une ou l'autre modification, ayant pour but de faire en sorte que tout le système d'équations rende compte de l'influence d'une force magnétique extérieure sur le mouvement de l'électricité.

28. De considérations faites par MM. HOPKINSON, LORENTZ [1]) et d'autres, il résulte que nous arrivons à une explication mathématique du phénomène de HALL en admettant entre les vecteurs $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{F}$, dans le cas d'une force magnétique constante $\mathfrak{N}$, au lieu de la relation 37), la relation

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{p}\,\mathfrak{E} - q\,[\mathfrak{N}\,.\,\mathfrak{E}],$$

dans laquelle q est une constante (*réelle*), dépendant de la nature du milieu. D'après les expériences de KUNDT [2]), pour un milieu magnétique donné, suivant qu'il serait plus ou moins fortement aimanté, cette constante devrait être supposée proportionnelle à la susceptibilité magnétique du milieu.

---

[1]) LORENTZ. *Versl. en Meded. Amst.* (2) 19, 1884; *Arch. Néerl.* 19, p. 123, 1894.
[2]) KUNDT. *Wied. Ann.* 49, p. 257, 1893.

On peut essayer d'édifier sur cette relation entre $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{F}$ l'explication des phénomènes magnéto-optiques eux-mêmes. Une pareille tentative répondrait complètement à la théorie originale de M. LORENTZ, telle qu'elle a été exposée par M. VAN LOGHEM [1]); toutefois, comme il est de fait que celle-ci ne s'accorde pas entièrement avec l'expérience, la formule introduite n'est pas encore suffisante. Nous reviendrons tantôt sur cette hypothèse en lui faisant subir une légère modification, et nous ferons voir qu'alors il est possible de la prendre comme base d'une théorie, qui s'accorde d'une manière satisfaisante avec tous les phénomènes observés jusqu'ici.

29. Dans le n° 19. nous avons introduit l'équation B) comme une simple hypothèse. Il se pourrait qu'on puisse arriver à l'explication des nouveaux phénomènes en modifiant cette hypothèse. Et c'est en effet à cela que revient la théorie de M. DRUDE [2]) sur les phénomènes magnéto-optiques. Dans le § 12 nous donnerons un exposé succinct de cette théorie et nous la comparerons avec la nôtre (voir aussi 33.). Nous y verrons que dans cette voie aussi on peut arriver à une bonne explication des phénomènes; nous y verrons d'autre part que cette indétermination des systèmes d'équations renfermant la description des phénomènes en question n'est qu'apparente. En effet le système de M. DRUDE et celui de notre théorie peuvent être transformés l'un dans l'autre. Aussi les deux espèces de modifications par lesquelles ils résultent l'un et l'autre du système d'équations d'où nous sommes partis sont-elles équivalentes au fond.

30. *L'hypothèse,* qui servira de principe pour les considérations suivantes, consiste en ceci, qu'en ces points de l'espace, où existe une force magnétique constante $\mathfrak{N}$ (superposée à la force magnétique $\mathfrak{H}$, dans le sens de 27.), la relation entre $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{F}$ dans le système d'équations secondaires (9.) doit être exprimée par

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{p}\,\mathfrak{E} - q\,[\mathfrak{N}\,.\,\mathfrak{E}] \;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\; \mathrm{C)}$$ [3]),

---

[1]) VAN LOGHEM. Dissertation, Leyde, 1883.

[2]) DRUDE. *Wied. Ann.* 46, p. 353, 1892,

[3]) Nous pourrions tout aussi bien prendre comme troisième équation fondamentale la relation

$$\mathfrak{E} = p\,\mathfrak{F} + r\,[\mathfrak{N}.\mathfrak{F}] \;\ldots\ldots\ldots\; \mathrm{C'}),$$

dans laquelle nous pouvons transformer C), si nous négligeons les puissances de pqN à côté de pqN lui-même, et que nous remplaçons p^2q par la constante r. Les résultats devraient alors être modifiés en ce sens, que partout on aurait à remplacer q par r/p^2

où non seulement p, *mais encore* q doit être considéré comme une constante généralement *complexe*, dépendant de la nature du milieu et de la période T des vibrations lumineuses. A cause des variations dans la résistance spécifique des métaux sous l'influence de l'aimantation, variations démontrées par de nombreuses expériences, nous devrons encore admettre la possibilité que p dépende de la force magnétique $\mathfrak{N}$ (voir 61.). Il faut aussi que dans la constante q entrent les propriétés magnétiques du milieu, pour autant qu'elles aient une influence sur les phénomènes à expliquer; il est possible que pour un même milieu, aimanté plus ou moins fortement, cette constante soit proportionnelle à la susceptibilité magnétique simplement.

Nous ne modifierons pas la relation B); cela revient à dire que, si nous continuons à appeler $\mathfrak{F}$ la force électrique, nous entendons par là, dans le champ magnétique, la même chose que nous appellerions force électrique dans le cas où la distribution du courant serait la même, mais où la force magnétique $\mathfrak{N}$ serait nulle (voir 33.).

Si nous voulons avoir une interprétation de la nouvelle relation entre $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{F}$, que nous venons d'admettre comme hypothèse, nous la trouverons (voir d'ailleurs 33.), d'après ce que nous avons dit à la fin de 25., dans ce qui suit: L'influence de la force magnétique constante $\mathfrak{N}$ sur la distribution des vecteurs $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{H}$ et $\mathfrak{F}$ est la même que celle qui serait exercée, en dehors de cette force, par une force électromotrice $\mathfrak{E}$, déterminée en chaque point, en grandeur et en direction, par la relation (secondaire)

$$\mathfrak{E} = q\,[\mathfrak{N}.\mathfrak{C}] \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 41).$$

31. Il n'est pas sans importance de faire remarquer que la forme C) est la seule que, dans une certaine supposition, la relation entre $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{F}$ puisse prendre quand il y a une force magnétique extérieure. Remarquons d'abord que les phénomènes qui nous font conclure à une modification de cette relation ne s'observent que si $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{N}$ diffèrent tous les deux de zéro, et que leur intensité est sensiblement proportionnelle à C, et aussi à N (abstraction faite de la proportionnalité avec la susceptibilité). Il est donc naturel d'admettre que le vecteur $\mathfrak{V}$ que l'on doit ajouter à l'expression ordinaire de $\mathfrak{F}$ doit être complètement déterminé, en grandeur et en direction, par les deux vecteurs $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{N}$, et dépendre de l'un et de l'autre par une relation linéaire. Admettons cela et considérons pour un moment trois axes rectangulaires l, m et n, le premier dans la direction de $\mathfrak{C}$ et le second dans le plan de $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{N}$.

Faisons maintenant tourner la figure [$\mathfrak{C}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{V}$], avec le système d'axes, de 180° autour de l'axe n; alors $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{V}_l$ et $\mathfrak{V}_m$ viennent

prendre des directions contraires aux précédentes, sans changer de grandeur. Mais comme, d'après notre hypothèse, $\mathfrak{V}$ doit reprendre entièrement sa position initiale, il faut que $\mathfrak{V}_l$ et $\mathfrak{V}_m$ soient nuls, de sorte que le vecteur $\mathfrak{V}$ doit être perpendiculaire au plan de $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{N}$. De plus, dans le cas où $\mathfrak{N}$ et $\mathfrak{C}$ auraient la même direction, ces deux vecteurs ne sauraient déterminer sans ambiguité la direction de $\mathfrak{V}$, de sorte qu'alors $\mathfrak{V}$ devra être nul. Si la direction de $\mathfrak{N}$ est quelconque, chacune des composantes $\mathfrak{N}_l$ et $\mathfrak{N}_m$ détermine avec $\mathfrak{C}$ une partie du vecteur $\mathfrak{V}$. Mais $\mathfrak{N}_l$ a la même direction que $\mathfrak{C}$, et ne contribue donc pas à former le vecteur $\mathfrak{V}$, qui dépend ainsi entièrement de $\mathfrak{N}_m$ et de $\mathfrak{C}$. De tout ceci il résulte clairement que $\mathfrak{V}$ doit être égal au produit vecteur $[\mathfrak{N}.\mathfrak{C}]$, multiplié par une certaine constante.

Si l'on prend pour cette constante une quantité complexe, cela doit s'interpréter dans le sens décrit dans 9., c'est-à-dire que dans l'équation primaire, qui correspond à l'équation secondaire C), on n'a pas seulement à ajouter un seul vecteur $\mathfrak{V}$, mais plusieurs produits vecteurs $[\mathfrak{N}.\mathfrak{C}]$, $[\mathfrak{N}.\dot{\mathfrak{C}}]$, etc...., multipliés chacun par une constante (et une certaine puissance de $\mathfrak{d}$). Mais pour chacun de ces termes nous pouvons alors appliquer le raisonnement qui nous a conduit tantôt à l'expression pour le vecteur $\mathfrak{V}$, à condition d'étendre à chacun des nouveaux vecteurs l'hypothèse, prise comme point de départ, et substituant, s'il est nécessaire, la dérivée en question à $\mathfrak{C}$ lui-même.

32. La force $\mathfrak{E}$, mentionnée à la fin de 30., n'effectue aucun travail pour un déplacement réel de l'électricité, car le produit scalaire $\mathfrak{E}\mathfrak{C}$, qui exprime le travail par unité de temps et par unité de volume, est nul parce que les vecteurs $\mathfrak{E}$ ou $q\,[\mathfrak{N}.\mathfrak{C}]$ et $\mathfrak{C}$ sont perpendiculaires entre eux. Bien qu'il n'y ait donc pas lieu de douter que la relation admise entre $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{C}$ ne soit d'accord avec la loi de la conservation de l'énergie, nous pouvons néanmoins nous demander d'où vient, dans les conditions ordinaires des expériences relatives au phénomène de Hall, l'énergie développée sous forme de chaleur par le courant secondaire (courant de Hall). Le raisonnement suivant donne, jusqu'à un certain point, une réponse à cette question.

Figurons-nous une lamelle métallique (d'or, ou de fer, ou de tout autre métal présentant le phénomène), placée perpendiculairement aux lignes de force d'un champ magnétique $\mathfrak{N}$. Deux côtés opposés de ce rectangle portent les électrodes du courant primaire ou principal. Aux deux autres côtés, et en des points ayant même potentiel pour $\mathfrak{N} = 0$, sont fixées les électrodes du courant secondaire, faisant partie d'un circuit quelconque. Aussi longtemps que $\mathfrak{N} = 0$, le courant est dirigé parallèlement aux derniers côtés; mais du moment que $\mathfrak{N}$ prend une valeur finie il y aura une composante de courant électrique, perpendiculaire à ces côtés. C'est cette composante que nous considérons en chaque point de la lamelle comme courant secondaire, tandis que nous continuons à considérer comme courant primaire

la composante dans la direction primitive. Le dégagement total de chaleur, d'après la loi de JOULE, peut être décomposé en chaleur du courant principal et chaleur du courant de HALL, et cela pour chaque élément de la lamelle, car on a toujours $\mathfrak{C}_l^2 + \mathfrak{C}_m^2 = \mathfrak{C}^2$, $\mathfrak{C}_l$ et $\mathfrak{C}_m$ étant les composantes de $\mathfrak{C}$ dans deux directions rectangulaires quelconques.

Notre équation C) exprime qu'en chaque point de la lamelle métallique le courant primaire donne naissance à une force électromotrice transversale, qui entretient le courant secondaire. La valeur de q doit être considérée comme tellement petite, que la force électromotrice transversale en question est très petite par rapport à $\mathfrak{F}$ et que le courant secondaire est donc aussi très faible par rapport au courant principal. L'équation C) exprime en outre que le courant secondaire est accompagné à son tour d'une force électromotrice en sens contraire du courant principal. De ce chef le courant principal est affaibli d'une quantité, très petite elle aussi par rapport au courant secondaire, et qui par suite peut être considérée comme très petite du second ordre. L'intensité du courant principal peut donc être représentée par $I_0\,(1 - \Delta^2)$, I_0 étant l'intensité que l'on aurait si la force électromotrice contraire n'existait pas, et Δ une quantité très petite du premier ordre. La source d'électricité, dont nous représentons la force électromotrice par E, ne fournit donc qu'une quantité $E\,I_0\,(1 - \Delta^2)$ d'énergie au lieu de $E\,I_0$; d'autre part le dégagement de chaleur, correspondant au courant principal, ne sera, d'après la loi de JOULE, que $E\,I_0\,(1 - 2\Delta^2)$, de sorte que, outre l'énergie transformée en chaleur dans le courant principal, la source d'électricité perd encore l'énergie $E\,I_0\,\Delta^2$. C'est évidemment ce surplus que l'on retrouve sous forme de chaleur dans le courant de HALL. Dans ce raisonnement il est indifférent que la résistance change ou non sous l'influence de l'aimantation.

On voit que, d'après ce raisonnement, le courant de HALL offre quelque analogie avec les courants de polarisation et d'induction.

33. Nous avons maintenant à nous demander ce que signifie le vecteur $\mathfrak{F}$ dans les équations B) et C).

Si nous voulons nous abstenir de toute représentation relative au mécanisme des phénomènes, nous pouvons considérer l'équation B) tout simplement comme une définition du vecteur $\mathfrak{F}$ et reconnaître à l'équation C) un caractère purement hypothétique. Cela revient à appeler, dans le champ magnétique, force électrique $\mathfrak{F}$ la même fonction du vecteur courant que nous aurons appelée ainsi dans un milieu non aimanté, savoir la fonction définie par l'équation B).

Si au contraire nous voulons continuer à faire usage de la représentation du n°. 18 relative au mécanisme, nous pouvons concevoir l'influence de la force magnétique $\mathfrak{N}$ de deux façons différentes.

Afin d'obtenir une représentation déterminée du nouveau vecteur $\mathfrak{E} = q\,[\mathfrak{N}.\mathfrak{C}]$, nous pouvons nous figurer d'abord un nouveau

système $\varkappa$, exerçant sur l'électricité les forces répondant à $\mathfrak{E}$, dès que la force $\mathfrak{N}$ existe. Conformément à cette conception, nous pourrons donner au vecteur $\mathfrak{E}$ le nom de force électromotrice (voir aussi la fin de 30.).

Mais nous pouvons aussi identifier ce nouveau système $\varkappa$ avec un des systèmes $\varkappa_i$ antérieurement admis, p. e. le système $\varkappa_1$ qui répondrait à la force électrique par induction. Nous faisons rentrer par là-même $\mathfrak{E}$ dans la force électrique d'induction, de sorte qu'il nous faudra maintenant entendre par force d'induction la résultante de l'ancienne force $\mathfrak{K}_1$ et de la nouvelle $\mathfrak{E}$. Par suite la force électrique totale sera également modifiée par cette nouvelle composante, en vertu des idées exposées au n° 18. Il nous faudra donc alors considérer comme force électrique un vecteur $\mathfrak{F}_D$, qui est relié à $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{E}$ par la formule

$$\mathfrak{F}_D = \mathfrak{F} + \mathfrak{E}.$$

Faisant cela, nous pouvons écrire à la place de B)

$$Rot\,(\mathfrak{F}_D - \mathfrak{E}) = - \dot{\mathfrak{H}},$$

ou bien

$$Rot\,(\mathfrak{F}_D - q\,[\mathfrak{N}.\mathfrak{E}]) = - \dot{\mathfrak{H}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{B}''),$$

pour C)

$$\mathfrak{F}_D = \frac{1}{p}\,\mathfrak{E} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{C}'')$$

et pour VI)

$$[(\mathfrak{F}_D - q\,[\mathfrak{N}.\mathfrak{E}])_h]_1 = [(\mathfrak{F}_D - q[\mathfrak{N}.\mathfrak{E}])_h]_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{VI}'').$$

Conformément à cette conception il nous faudrait donc conserver les équations B) et C) pour un champ magnétique, sauf que nous n'appellerions plus force électrique le vecteur $\mathfrak{F}$, mais que nous donnerions ce nom au vecteur $\mathfrak{F}_D$ ou $(\mathfrak{F} + \mathfrak{E})$ (voir à ce propos § 12).

34. Plus loin (§ 16), nous ferons encore quelques remarques au sujet d'une manière particulière d'interpréter l'hypothèse de q complexe.

Il se pourrait que même dans l'effet de Hall, pour des courants variables, la partie imaginaire de q jouât un certain rôle. C'est ce que des expériences convenablement choisies permettraient de constater.

§ 6. Propagation d'un mouvement lumineux dans un milieu quelconque aimanté parallèlement au plan d'incidence.

36. Nous allons maintenant chercher quels facteurs constants doivent entrer, à côté du facteur de périodicité P, dans les expressions pour les composantes $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{H}$, lorsque la perturbation se propage dans un milieu quelconque, sous l'influence d'une force magnétique extérieure $\mathfrak{N}$; et à quelles conditions doit satisfaire la constante R qui entre dans l'expression pour P.

A cet effet, nous nous bornerons provisoirement au cas où $\mathfrak{N}$ est perpendiculaire à l'axe des y, et nous donnerons à z la direction de $\mathfrak{N}$. Cela revient (voir la fin de 13.) à considérer la force magnétique comme parallèle au plan d'incidence du faisceau lumineux tombant sur le métal.

36. Substituons dans B) la valeur de $\mathfrak{F}$ tirée de C), en tenant compte de ce que le vecteur $\mathfrak{N}$ n'a pas de composante ni dans la direction des x ni dans celle des y, et appliquons la relation I); B) devient:

$$\frac{1}{p} Rot\, \mathfrak{E} + q\, N \frac{\partial}{\partial z} \mathfrak{E} = - \dot{\mathfrak{H}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{B}_a).$$

Dans les calculs ultérieurs nous négligerons partout les termes qui contiennent $p\,q\,N$ à une certaine puissance, à côté des termes qui contiennent $p\,q\,N$ lui-même; cette simplification est légitime à cause de la faible intensité du phénomène de Hall; en tout cas elle est permise en première approximation.

Eu égard à ce qui a été dit au n°. 9, nous avons pour toutes les composantes des vecteurs $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{H}$, puisqu'elles dépendent du temps et des coordonnées par l'intermédiaire du facteur P,

$$\frac{\partial}{\partial t} = \delta\, . \, , \frac{\partial}{\partial x} = - \delta\, R \sin \varphi\, . \, , \frac{\partial}{\partial y} = 0\, . \, , \frac{\partial}{\partial z} = - \delta\, R \cos \varphi\, . \, .$$

En appliquant ceci à I) on trouve

$$u \sin \varphi + w \cos \varphi = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 42).$$

Représentant par a et b des constantes provisoirement indéterminées, nous pouvons donc poser

$$\left.\begin{aligned} u &= a \cos \varphi\, .\, \text{P} \\ v &= b\, .\, \text{P} \\ w &= - a \sin \varphi\, \text{P} \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 43),$$

de sorte qu'il résulte de B_a):

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= -R\cos\varphi\left[\frac{1}{p}\,b - q\,N\,a\cos\varphi\right].\,P\\ \beta &= R\left[\frac{1}{p}\,a + q\,N\,b\cos\varphi\right].\,P\\ \gamma &= R\sin\varphi\left[\frac{1}{p}\,b - q\,N\,a\cos\varphi\right].\,P\end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ 44).$$

Après développement nous déduisons de A), outre une identité, les conditions suivantes, auxquelles les constantes a, b et R doivent satisfaire:

$$b = \pm\, i\, a \ldots\ldots\ldots\ldots\ 45),$$

$$R^2 = \frac{4\,\pi\,p}{\delta\,(1 \pm p\,q\,N\,i\cos\varphi)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ 46).$$

Représentons par R_0 la valeur de R pour $N = 0$, de manière que l'on ait

$$R_0{}^2 = \frac{4\,\pi\,p}{\delta} \ldots\ldots\ldots\ldots\ D);$$

puis posons

$$\mu = \tfrac{1}{2}\,p\,q\,N \ldots\ldots\ldots\ldots\ E),$$

de sorte que, conformément à notre remarque antérieure, nous pouvons négliger des puissances de μ à côté de μ lui-même; nous pourrons écrire ainsi, à la place de 46),

$$R = R_0\,(1 \mp \mu\, i\cos\varphi) \ldots\ldots\ldots\ldots\ F).$$

37. Introduisant 45), E) et F) dans 43), C) et 44), nous obtenons:

$$\left.\begin{aligned}u &= a\cos\varphi\,.\,P\\ v &= \pm\, i\, a\,.\,P\\ w &= -\,a\sin\varphi\,.\,P\end{aligned}\right\}\ldots G),\qquad \left.\begin{aligned}X &= \frac{a}{p}\,(\cos\varphi \pm 2\,\mu\, i)\,.\,P\\ Y &= \pm\, i\frac{a}{p}(1 \pm 2\,\mu\, i\cos\varphi)\,.\,P\\ Z &= -\frac{a}{p}\sin\varphi\,.\,P\end{aligned}\right\}\ldots H),$$

$$\left.\begin{aligned}\alpha &= \mp\, i\,R_0\frac{a}{p}\cos\varphi\,(1 \pm \mu\, i\cos\varphi).\,P\\ \beta &= R_0\,\frac{a}{p}\,(1 \pm \mu\, i\cos\varphi).\,P\\ \gamma &= \pm\, i\,R_0\frac{a}{p}\sin\varphi\,(1 \pm \mu\, i\cos\varphi).\,P\end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ K).$$

Ces équations, combinées à D), E) et F) et à l'expression de P qui résulte de 6), donnent une description mathématique complète de tous les

mouvements lumineux de période T, compatibles avec nos hypothèses, au point de vue de leur dépendance des constantes p et q du milieu, de la grandeur de la force magnétique et de l'angle φ.

38. Dans les équations D)...K) sont contenues deux solutions différentes ainsi que l'indiquent les doubles signes. Les signes supérieurs correspondent à l'une d'entre elles, les inférieurs à l'autre. L'équation F) montre déjà que les deux solutions possibles diffèrent quelque peu, quant à la vitesse de propagation et à l'absorption, dans le cas où μ n'est pas nul. Dans l'interprétation des deux solutions nous allons considérer deux cas, celui d'un diélectrique et celui d'un métal.

39. Dans un diélectrique (voir 21.) p est imaginaire, de sorte que, d'après D), R_0 est réel. Pour traiter spécialement le cas où $\mathfrak{R}$ est normal à la surface limite sur laquelle tombe le mouvement lumineux — le cas où $\mathfrak{R}$ est parallèle à cette surface conduirait, moyennant une légère modification dans le raisonnement, essentiellement aux mêmes conclusions — nous pouvons écrire, comme nous le verrons plus loin [1]):

$$cos\ \varphi = cos\ \varphi_0 \mp \mu\ i\ sin^2\ \varphi_0 \ldots\ldots 47),$$

$$sin\ \varphi = sin\ \varphi_0 \pm \mu\ i\ sin\ \varphi_0\ cos\ \varphi_0 \ldots\ldots 48),$$

où φ_0 est un angle réel.

Posons $\mu = \mu_1 + i\,\mu_2$ et $R = R_1 + i\,R_2$, où μ_1, μ_2, R_1 et R_2 représenteront des constantes réelles; nous déduisons immédiatement de G en négligeant, comme toujours, des puissances de μ:

$$R_1 = (1 \pm \mu_2\ cos\ \varphi_0)\ R_0 \ldots\ldots 49),$$

$$R_2 = \pm\ \mu_1\ cos\ \varphi_0\ R_0 \ldots\ldots 50).$$

En comparant les expressions de $cos\ \varphi$ et $sin\ \varphi$ des équations 47) et 48), où l'on a remplacé μ par $(\mu_1 + i\,\mu_2)$, avec celles tirées de 10) et 11), on voit que dans ce cas $\zeta = 1$, et il suit alors de 14) et 18) (voir aussi 31)) que l'absorption est complètement déterminée par R_2. Le double signe de R_2 dans 50) montre cependant que, pour l'un des deux mouvements lumineux possibles, R_1 et R_2 auraient des signes contraires, ce qui indiquerait une absorption négative (voir 12.). Cela serait absurde, et nous voyons ainsi que μ_1 doit être nul, c'est-à-dire que μ doit être purement imaginaire, et enfin que q doit être réel. Nous arrivons ainsi à cette conclusion que, si p est imaginaire, q doit nécessairement être réel. Cela est important pour la recherche d'une base physique pour la relation C) (voir 98.).

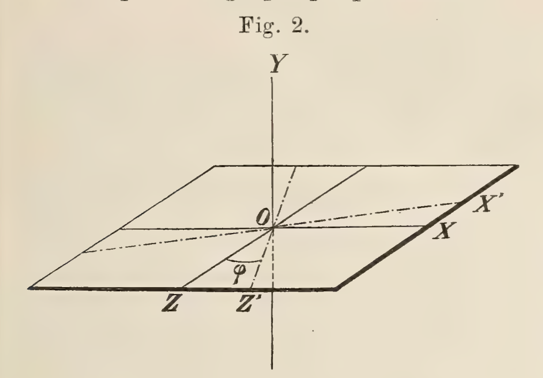
Pour les équations 47) et 48) nous pouvons écrire

$$\left.\begin{array}{l} cos\ \varphi = cos\ \varphi_0 \pm \mu_2\ sin^2\ \varphi_0 \\ sin\ \varphi = sin\ \varphi_0 \mp \mu_2\ sin\ \varphi_0\ cos\ \varphi_0 \end{array}\right\} \ldots\ldots 51);$$

[1]) Voir p. 157, équation 68).

et l'on voit que l'angle φ, dans ce cas, est réel, mais qu'il dépend de μ_2, de sorte qu'il change quelque peu avec N.

Fig. 2.



40. Pour simplifier nous allons faire usage d'un système de coordonnées auxiliaires, dont l'axe des x', OX', est situé dans la surface de l'onde, et dont l'axe des z', OZ', est normal à cette surface, tandis que l'axe des y conserve son ancienne direction (fig. 2). Les formules de transformation sont:

$$\left.\begin{array}{l} x \cos\varphi - z \sin\varphi = x' \\ x \sin\varphi + z \cos\varphi = z' \end{array}\right\} .$$

Si nous posons maintenant $a\mathrm{P}/p = \xi e^{i\eta}$ et $p = ip'$, ξ, η et p' étant des quantités réelles, dont la première dépend des coordonnées, dont la seconde dépend linéairement des coordonnées et du temps, et dont la troisième est constante; si de plus nous écrivons simplement $R_0\,(1 \mp \mu_2 \cos\varphi) = R_0'$, nous déduirons de G), H) et K) pour les composantes de $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{H}$ suivant les nouveaux axes:

$$\left.\begin{array}{l} [u'][1]) = -p'\,\xi \sin\eta \\ [v\ ] = \mp p'\,\xi \cos\eta \\ [w'] = 0 \end{array}\right\} \ldots\ldots G'), \quad \left.\begin{array}{l} [X'] = \xi \cos\eta\,(1 \mp 2\mu_2 \cos\varphi) \\ [Y\ ] = \mp\,\xi \sin\eta\,(1 \mp 2\mu_2 \cos\varphi) \\ [Z'] = \xi \cos\eta\ .\ \mp 2\mu_2 \sin\varphi) \end{array}\right\} .H'),$$

$$\left.\begin{array}{l} [\alpha'] = \pm R_0'\xi \sin\eta \\ [\beta\ ] = R_0'\xi \cos\eta \\ [\gamma'] = 0 \end{array}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots K').$$

Nous voyons à la forme de ces équations qu'en chaque point les vecteurs $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{H}$ décrivent, avec une vitesse constante, des cercles dans la surface de l'onde, et il en est de même de la composante de $\mathfrak{F}$ dans cette surface. Dans les deux mouvements lumineux possibles les cercles sont décrits en sens contraire. Le vecteur $\mathfrak{F}$ lui-même ne se meut pas dans la surface de l'onde, mais dans un plan, dont l'équation est:

$$(2\mu_2 \sin\varphi)\,x' \pm (1 \mp 2\mu_2 \cos\varphi)\,z' = \text{const} \ldots\ldots\ldots\ldots 52),$$

---

[1]) Le symbole d'une composante de vecteur, ou d'un tenseur de vecteur, placé entre [ ], indiquera dorénavant que l'on considère spécialement les grandeurs réelles (P et non P' [voir. 9.]). Du reste il arrivera encore souvent que nous renoncerons à l'usage de ces crochets, de même que nous l'avons fait jusqu'ici.

c. à. d. un plan parallèle à l'axe des y, et faisant avec la surface de l'onde le petit angle ε déterminé par

$$\varepsilon = \pm\ 2\,\mu_2 \sin\varphi \quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 53).$$

Comme, ainsi qu'il est facile de s'en assurer, le produit scalaire $\mathfrak{F}\mathfrak{H}$ est nul, les vecteurs $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{H}$ sont toujours perpendiculaires l'un à l'autre. Les vecteurs $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{H}$ sont toujours de même sens dans l'un, de sens contraire dans l'autre des deux mouvements.

Il est clair qu'on peut appeler ces deux mouvements lumineux des rayons polarisés circulairement et de sens opposés. La différence, déjà citée au n° 38, qu'ils présentent dans la vitesse de propagation (v. équ. 49)) produit la rotation magnétique du plan de polarisation (voir § 11).

41. Dans le cas d'un métal les relations 47) et 48) sont encore applicables, mais φ_0 doit être considéré comme complexe. Nous continuons donc à poser comme dans 13.:

$$\cos\varphi = \zeta\cos\varphi_1 + i\,\theta\sin\varphi_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 10),$$
$$\sin\varphi = \zeta\sin\varphi_1 - i\,\theta\cos\varphi_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 11).$$

Considérons du vecteur $\mathfrak{F}$ seule la portion $\mathfrak{F}_1$, qui, d'après H), ne dépend pas explicitement de μ; alors

$$\left.\begin{aligned} u &= \mp\, i\cos\varphi\,.\,v \\ w &= \pm\, i\sin\varphi\,.\,v \end{aligned}\right\}\ldots\ldots 54),\qquad \left.\begin{aligned} X_1 &= \mp\, i\cos\varphi\,.\,Y_1 \\ Z_1 &= \pm\, i\sin\varphi\,.\,Y_1 \end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ldots 55),$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \mp\, i\cos\varphi\,.\,\beta \\ \gamma &= \pm\, i\sin\varphi\,.\,\beta \end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 56).$$

Posons maintenant, comme il est toujours possible de le faire, $Y_1 = \xi e^{i\eta}, p = k e^{il}, \mp R_0 (1 \pm \mu\, i \cos\varphi) = r e^{is}$ — représentant par ξ, η, k, l, r, s des grandeurs réelles, dont η seul dépend du temps et ξ et η seuls dépendent des coordonnées — et introduisons les valeurs de $\cos\varphi$ et $\sin\varphi$ tirées de 10) et 11); nous déduirons alors de H) pour les composantes de $\mathfrak{F}_1$, tenant compte uniquement des parties réelles (voir 9.):

$$\left.\begin{aligned} [X_1] &= \pm\,\xi\,(\theta\sin\varphi_1\cos\eta + \zeta\cos\varphi_1\sin\eta) \\ [Y_1] &= \quad\ \xi\cos\eta \\ [Z_1] &= \pm\,\xi\,(\theta\cos\varphi_1\cos\eta - \zeta\sin\varphi_1\sin\eta) \end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ldots H'').$$

De G) et de K) nous déduisons pour les composantes de $\mathfrak{E}$ et de $\mathfrak{H}$ des expressions toutes semblables, où cependant les grandeurs ξ et η sont remplacées respectivement par $k\,\xi$ et $(\eta + l)$ pour le vecteur $\mathfrak{E}$, et par $r\,\xi$ et $(\eta + s)$ pour le vecteur $\mathfrak{H}$.

De là résulte maintenant que:

1° $$[X_1]\sin\varphi_1 + [Z_1]\cos\varphi_1 \mp [Y_1]\,\theta = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots 57)$$

en même temps qu'on en tire les relations correspondantes pour les composantes de $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{H}$; de plus on en déduit qu'en chaque point aussi bien $\mathfrak{F}_1$ que $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{H}$ sont toujours situés dans un plan, dont l'équation est

$$x\sin\varphi_1 + z\cos\varphi_1 \mp y\,\theta = \text{const.} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 58);$$

2°

$$[\mathfrak{F}_1]^2 {}^{1)} = \xi^2 \zeta^2 \quad \ldots\ldots 59),$$
$$[\mathfrak{C}]^2 = k^2 \xi^2 \zeta^2 \quad \ldots\ldots 60),$$
$$[\mathfrak{H}]^2 = r^2 \xi^2 \zeta^2 \quad \ldots\ldots 61),$$

de sorte que les trois vecteurs ont une grandeur constante;

3° $$\left\{\frac{d}{dt}[X_1]\right\}^2 + \left\{\frac{d}{dt}[Y_1]\right\}^2 + \left\{\frac{d}{dt}[Z_1]\right\}^2 = \text{const.},$$

relation qui, combinée avec les relations correspondantes pour les composantes de $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{H}$, montre que les mouvements circulaires des trois vecteurs ont une vitesse constante;

4° le sens de ces mouvements circulaires est le même pour les trois vecteurs, mais contraire pour les deux mouvements lumineux possibles;

5° $$[\mathfrak{C}][\mathfrak{F}_1] = [C][F_1] \cos \widehat{\mathfrak{C}\,\mathfrak{F}_1} = k\,\xi^2 \zeta^2 \cos l \ ,$$
$$[\mathfrak{C}][\mathfrak{H}] = [C][H] \cos \widehat{\mathfrak{C}\,\mathfrak{H}} = k\,r\,\xi^2 \zeta^2 \cos (l - s) \ ,$$
$$[\mathfrak{F}_1][\mathfrak{H}] = [F_1][H] \cos \widehat{\mathfrak{F}_1\,\mathfrak{H}} = r\,\xi^2 \zeta^2 \cos s \ ,$$

d'où il suit, en égard à ce qui a été dit au 2°,

$$\widehat{\mathfrak{C}\,\mathfrak{F}_1} = l, \quad \widehat{\mathfrak{C}\,\mathfrak{H}} = (l - s), \quad \widehat{\mathfrak{F}_1\,\mathfrak{H}} = s\,;$$

de sorte que la configuration des trois vecteurs est constante dans le temps et dans l'espace (ce qui, du reste, résulte aussi de ce qui a été dit au 2° et 3°). Abstraction faite de très petites différences de direction, cette configuration ne diffère d'un des mouvements à l'autre que par le sens exactement opposé, dans les deux cas, du vecteur $\mathfrak{H}$ par rapport aux vecteurs $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{F}_1$. Cette dernière conséquence se déduit du double signe de l'expression pour laquelle on a écrit $r\,e^{is}$, auquel correspond une différence de π entre les deux valeurs de s ou respectivement une différence de signe pour r.

42. Sans nous arrêter à la question de savoir si, dans un métal aimanté ou non, il peut être question d'un rayon lumineux dans le sens ordinaire du mot; et — si non — sans chercher ce que nous pourrions peut-être entendre par rayon lumineux dans un certain sens déterminé, et ce qui se déduirait des expressions mathématiques relativement à la direction de ce rayon lumineux, nous pouvons maintenant résumer comme suit ce que nous avons déjà trouvé à propos du mouvement lumineux dans un métal.

Dès que N a une valeur finie — et pour ce qui va être dit il est complètement indifférent que la force magnétique soit $\perp$ ou $\|$ à la surface limite [2]) — deux états de mouvement sont possibles. S'il tombe, sous un angle donné, sur une surface limite un rayon lumineux de

[1]) Voir la note p. 149.

[2]) Les calculs des numéros 39, 40 et 41 restent, dans le cas d'une aimantation parallèle aux surfaces réfringente et d'incidence, entièrement applicables lorsque l'on remplace φ_1 par $(\frac{1}{2}\pi - \varphi_1)$ et θ par $-\theta$.

période de vibration donnée, les constantes p et q du métal [1]) ainsi que la grandeur et la direction de la force magnétique déterminent deux directions OZ'_+ et OZ'_-, qui sont l'une et l'autre situées dans le plan d'incidence et diffèrent très peu entre elles. Ces directions, qui font avec l'axe des z des angles φ_1 déterminés par l'équ. 26), jouent un rôle important dans le mouvement lumineux à l'intérieur du métal, bien qu'elles ne puissent pas être considérées comme les directions de propagation. A chacune des directions OZ'_+ et OZ'_- correspond en effet un mouvement lumineux, qui — pour une constitution convenable de la lumière incidente, dont nous verrons au § suivant les conditions — existera effectivement à l'intérieur du métal. Les surfaces des phases dans ces deux mouvements présentent une très petite différence de direction, mais elles sont dans les deux cas ⊥ au plan d'incidence sans être ⊥ à la ligne OZ'. En effet, la normale à la surface des phases s'écarte plus de la normale à la surface limite que la ligne OZ' [2]). Les vitesses de propagation des deux surfaces des phases, dans les directions de leurs normales, sont quelque peu différentes. Il en est de même de l'absorption; mais pour les deux mouvements les surfaces des amplitudes sont parallèles à la surface limite.

Pour chacun des deux mouvements il existe un plan dont l'intersection avec le plan d'incidence est ⊥ OZ' et auquel en chaque point les vecteurs $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{F}_1$ et $\mathfrak{H}$ restent parallèles en décrivant des cercles avec une vitesse constante. Ces cercles sont dans les deux cas décrits en sens différent, et la normale au „plan de vibration" fait avec la droite OZ' un angle qui pour les deux mouvements est à peu près de même grandeur, mais placé de côtés différents (équ. 58)). Cet angle est d'autant plus grand que les propriétés conductrices (ϑ) du milieu dominent davantage par rapport aux propriétés diélectriques. La configuration des vecteurs $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{F}_1$ et $\mathfrak{H}$ est la même en chaque point et est invariable dans le temps. Pour les deux mouvements lumineux elle ne diffère principalement que par le sens du vecteur $\mathfrak{H}$.

La force électrique totale $\mathfrak{F}$ se compose, outre du vecteur $\mathfrak{F}_1$, d'une composante très petite, qui tourne dans le plan des x et des y (voir les équs. H)); la force électrique totale a donc un plan de vibration qui s'écarte quelque peu de celui de $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{H}$; dans la configuration des trois vecteurs $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{F}$, $\mathfrak{H}$ elle effectue de très petites oscillations.

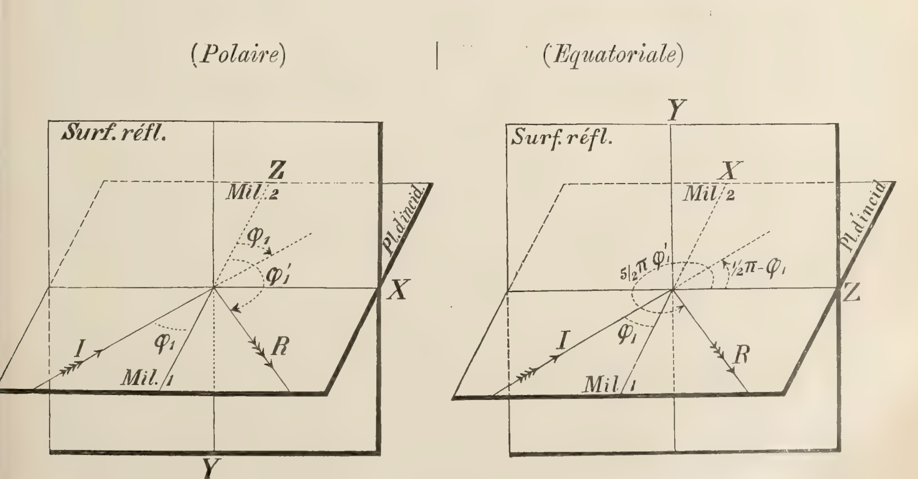
---

[1]) La constante complexe p renferme les deux constantes optiques du métal, et la grandeur complexe q, appelée „constante de HALL", renferme deux constantes dites magnéto-optiques.

[2]) Cela résulte de l'équ. 28). De cette équation on déduit aussi que, si pour un conducteur parfait il était permis de considérer p comme réel (voir 22.), la normale à la surface des phases s'écarterait précisément deux fois autant de celle à la surface limite que la ligne OZ'; τ serait alors égal à $\frac{1}{2}\pi$. Cela ne serait toutefois rigoureusement vrai que pour $N=0$; pour $N \neq 0$ cela ne serait vrai qu'approximativement.

§ 7. Réflexion et réfraction a la limite de deux milieux dont l'un, où se meut le rayon réfracté, présente le phénomène de Hall, et dont l'autre ne présente ni phénomène de Hall, ni absorption; on suppose une aimantation parallèle au plan d'incidence. Théorie du phénomène de Kerr.

43. En appliquant les conditions limites, nous allons chercher la relation qui doit exister entre les constantes caractéristiques des mouvements lumineux possibles dans les deux milieux limitrophes, afin que ces mouvements puissent exister simultanément, dans le cas cité en tête de ce §. Nous allons traiter deux cas particuliers: 1° celui où la force magnétique est perpendiculaire à la surface limite, 2° celui où elle est parallèle aux surfaces limite et d'incidence. Ces deux cas sont contenus dans le cas plus général que nous avons commencé à traiter au § 6. Dans le premier cas nous disons que la réflexion et la réfraction sont *polaires*, dans le second cas qu'elles sont *équatoriales*. Nous traiterons simultanément les deux cas, mais comme nous avons pris une fois pour toutes l'axe des z dans la direction de la force magnétique $\mathfrak{N}$, nous devons prendre dans l'un ou l'autre cas un système de coordonnées différent par rapport à la surface réfléchissante. Considérant le plan de la figure comme parallèle à cette surface limite, nous avons représenté dans les fig. 3 et 4 la position des axes coordonnés dans les deux cas.



(*Polaire*)	(*Equatoriale*)

44. Les conditions limites II), IV), V) et VI), que nous aurons à appliquer, prennent ici la forme

(*Polaire*)		(*Equatoriale*)	
$(w)_1 = (w)_2$;	$(\alpha)_1 = (\alpha)_2$,	$(u)_1 = (u)_2$;	$(\alpha)_1 = (\alpha)_2$,
$(X)_1 = (X)_2$,	$(\beta)_1 = (\beta)_2$,	$(Y)_1 = (Y)_2$,	$(\beta)_1 = (\beta)_2$,
$(Y)_1 = (Y)_2$;	$(\gamma)_1 = (\gamma)_2$;	$(Z)_1 = (Z)_2$;	$(\gamma)_1 = (\gamma)_2$.

45. Dans le premier milieu nous avons à distinguer deux mouvements lumineux, l'un dirigé vers la surface limite: le faisceau incident I, l'autre venant de cette surface: le faisceau réfléchi R. La description mathématique de ces deux faisceaux s'obtient en posant $\mu = 0$ dans les équations 43), 44) et celles déduites de 43) au moyen de C). La relation 45) entre b et a, nécessaire dans un milieu aimanté présentant le phénomène de Hall, n'existe pas nécessairement ici. Par contre il existe toujours une équation comme D), exprimant la relation entre les constantes R et p, dans le premier milieu.

Dans la suite nous affecterons les symboles d'un indice 1, ou d'un indice 2, ou d'un accent, pour indiquer que les grandeurs représentées se rapportent soit au premier milieu, soit au métal, soit enfin au rayon réfléchi R en particulier. Dans les deux cas traités nous représentons par φ_1 l'angle d'incidence de I, mesuré comme il est indiqué dans les figs. 3 et 4; et nous représentons par φ_1' le supplément de l'angle de réflexion, cet angle lui-même étant mesuré de la manière ordinaire, c. à. d. à partir de la normale à la surface réfléchissante, mais de l'autre côté que l'angle d'incidence. Dès lors il est clair que, dans les expressions 43) et 44) il nous faut substituer à φ, selon qu'il s'agit du rayon I ou du rayon R,

(*Polaire*)	(*Equatoriale*)
φ_1 ou φ_1'.	$(\frac{1}{2}\pi - \varphi)$ ou $({}^5/_2\,\pi - \varphi_1')$ ou bien $(\frac{1}{2}\pi - \varphi_1')$.

Nous avons donc, en mettant pour a et b de 36. σ_1 et s_1 respectivement, comme description de I:

(*Polaire*)

$$\left.\begin{aligned} u &= \sigma_1 \cos\varphi_1 \,.\, \mathrm{P}_1 \\ v &= s_1 \,.\, \mathrm{P}_1 \\ w &= -\sigma_1 \sin\varphi_1 \,.\, \mathrm{P}_1 \,. \end{aligned}\right\},$$

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{\sigma_1 \cos\varphi_1}{p_1} \,.\, \mathrm{P}_1 \\ Y &= \frac{s_1}{p_1} \,.\, \mathrm{P}_1 \\ Z &= -\frac{\sigma_1 \sin\varphi_1}{p_1} \,.\, \mathrm{P}_1 \end{aligned}\right\},$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= -R_1 \frac{s_1 \cos\varphi_1}{p_1} \,.\, \mathrm{P}_1 \\ \beta &= R_1 \frac{\sigma_1}{p_1} \,.\, \mathrm{P}_1 \\ \gamma &= R_1 \frac{s_1 \sin\varphi_1}{p_1} \,.\, \mathrm{P}_1 \end{aligned}\right\},$$

$$\mathrm{P}_1 = e^{\delta\,[t - R_1 (x \sin\varphi_1 + z \cos\varphi_1)]},$$

(*Equatoriale*)

La même chose que ci-contre, sauf que $\sin\varphi_1$ et $\cos\varphi_1$ doivent être intervertis.

$$R_1{}^2 = \frac{4\pi p_1}{\delta}.$$

Pour R on a la même chose, mais avec les symboles σ_1, s_1, φ_1, P_1 affectés d'accents.

Enfin pour la lumière qui se meut à l'intérieur du métal (équs. D)...K) et 6)) on a:

$$\left.\begin{aligned} u &= a_2 \cos\varphi_2 \,.\, \mathrm{P}_2 \\ v &= \pm i a_2 \,.\, \mathrm{P}_2 \\ w &= -a_2 \sin\varphi_2 \,.\, \mathrm{P}_2 \end{aligned}\right\},$$

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{a_2}{p_2} (\cos\varphi_2 \pm 2\mu i) \,.\, \mathrm{P}_2 \\ Y &= \pm i \frac{a_2}{p_2} (1 \pm 2\mu i \cos\varphi_2) \,.\, \mathrm{P}_2 \\ Z &= -\frac{a_2}{p_2} \sin\varphi_2 \,.\, \mathrm{P}_2 \end{aligned}\right\},$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \mp i R_{20} \frac{a_2}{p_2} \cos\varphi_2 (1 \pm \mu i \cos\varphi_2) \,.\, \mathrm{P}_2 \\ \beta &= R_{20} \frac{a_2}{p_2} (1 \pm \mu i \cos\varphi_2) \,.\, \mathrm{P}_2 \\ \gamma &= \pm i R_{20} \frac{a_2}{p_2} \sin\varphi_2 (1 \pm \mu i \cos\varphi_2) \,.\, \mathrm{P}_2 \end{aligned}\right\},$$

$$\mathrm{P}_2 = e^{\delta\,[t - R_2 (x \sin\varphi_2 + z \cos\varphi_2)]},$$

$$R_2 = R_{20} (1 \mp \mu i \cos\varphi_2)\text{[1]},$$

La même chose que ci-contre, sauf que $\sin\varphi_2$ et $\cos\varphi_2$ doivent être intervertis.

[1]) L'indice 0 se rapporte ici comme ailleurs à la valeur correspondant à $N = 0$.

(*Polaire*) | (*Equatoriale*)

$$R_{20}^{\,2} = \frac{4\pi p_2}{\delta},\ \mu = \tfrac{1}{2} p_2 q N.$$

Ici comme pour les rayons I et R on a

$$\delta = -\frac{2\pi i}{T}.$$

46. Les conditions limites nous diront maintenant quelles relations il doit exister entre les différentes constantes, pour que les équations données représentent réellement dans leur ensemble un mouvement lumineux possible dans les deux milieux.

La condition limite

$(w)_1 = (w)_2$ | $(u)_1 = (u)_2$

donne

$$\sigma_1 \mathrm{P}_1 \sin \varphi_1 + \sigma_1' \mathrm{P}_1' \sin \varphi_1' = a_2 \mathrm{P}_2 \sin \varphi_2 \ldots\ldots\ldots 62),$$

pour $z = 0$ et indépendamment de x. | pour $x = 0$ et indépendamment de z.

Il résulte de là en premier lieu que,

indépendamment de x, pour $z = 0$ | indépendamment de z, pour $x = 0$

on doit avoir

$$\mathrm{P}_1 = \mathrm{P}_1' = \mathrm{P}_2.$$

Ce qui donne d'abord

$$\sin \varphi_1' = \sin \varphi_1,$$

ou bien, comme (voir figs. 3 et 4)

$${}^3/_2\,\pi > \varphi_1' > \tfrac{1}{2}\pi > \varphi_1 > -\tfrac{1}{2}\pi,$$

$$\varphi_1' = \pi - \varphi_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 63);$$

puis on en tire

$$R_2 \sin \varphi_2 = R_1 \sin \varphi_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 64),$$

d'où, si nous définissons φ_{20} par

$$R_2 \sin \varphi_2 = R_{20} \sin \varphi_{20} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 65)$$

et que nous posons

$$R_1 = \lambda R_{20} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 66),$$

il suit que

$$\frac{\sin \varphi_{20}}{\sin \varphi_1} = \lambda \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 67).$$

Nous avons maintenant, d'après la relation qui existe entre R_2 et R_{20} (voir p. 155):

(*Polaire*) | (*Equatoriale*)

$$\left.\begin{aligned} \sin\varphi_2 &= \sin\varphi_{20} \pm \mu i \sin\varphi_{20}\cos\varphi_{20} \\ \cos\varphi_2 &= \cos\varphi_{20} \mp \mu i \sin^2\varphi_{20} \end{aligned}\right\} 68). \quad \left|\quad \begin{aligned} \sin\varphi_2 &= \sin\varphi_{20} \pm \mu i \sin^2\varphi_{20} \\ \cos\varphi_2 &= \cos\varphi_{20} \mp \mu i \sin^2\varphi_{20}\, tg\,\varphi_{20} \end{aligned}\right\} 68).$$

Enfin il résulte encore de 62):

$$(\sigma_1 + \sigma_1')\sin\varphi_1 = a_2 \sin\varphi_2 ,$$

ou bien

$$\sigma_1 + \sigma_1' = a_2\,\lambda(1 \pm \mu\, i\cos\varphi_{20}) \;\Big|\; \sigma_1 + \sigma_1' = a_2\,\lambda(1 \pm \mu\, i \sin\varphi_{20});$$

et l'on trouve, en appliquant les autres conditions limites, outre quelques relations qui dépendent des autres:

$$\begin{aligned} \sigma_1 - \sigma_1' &= a_2 \frac{\lambda^2}{\cos\varphi_1}[\cos\varphi_{20} \pm \mu i(1 + \cos^2\varphi_{20})], \\ s_1 + s_1' &= a_2\,\lambda^2(\pm 1 - 2\,\mu\cos\varphi_{20}), \\ s_1 - s_1' &= a_2 \frac{\lambda}{\cos\varphi_1}(\pm i\cos\varphi_{20} - \mu\cos 2\,\varphi_{20}). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_1 - \sigma_1' &= a_2 \frac{\lambda^2}{\cos\varphi_1}(\cos\varphi_{20} \mp \mu i \sin^2\varphi_{20}\, tg\,\varphi_{20}), \\ s_1 + s_1' &= a_2\,\lambda^2(\pm 1 - 2\,\mu\sin\varphi_{20}), \\ s_1 - s_1' &= a_2 \frac{\lambda}{\cos\varphi_1}(\pm i\cos\varphi_{20} - \mu\cos 2\,\varphi_{20}\, tg\,\varphi_{20}). \end{aligned}$$

Il résulte de là que

$$\left.\begin{aligned} s_1 &= (\pm i s_{10} + \mu c)\,a_2 & s_1' &= (\pm i s_{10}' + \mu c')\,a_2 \\ \sigma_1 &= (\sigma_{10} \pm i\mu d)\,a_2 & \sigma_1' &= (\sigma_{10}' \pm i\mu d')\,a_2 \end{aligned}\right\} ..69),$$

si nous déterminons s_{10}, s_{10}', σ_{10}, σ_{10}', c, c', d et d' par

$$\left.\begin{aligned} s_{10} + s_{10}' &= \lambda^2 & \sigma_{10} + \sigma_{10}' &= \lambda \\ s_{10} - s_{10}' &= \lambda\frac{\cos\varphi_{20}}{\cos\varphi_1} & \sigma_{10} - \sigma_{10}' &= \lambda^2\frac{\cos\varphi_{20}}{\cos\varphi_1} \end{aligned}\right\} ..70),$$

$$\left.\begin{aligned} c + c' &= -2\,\lambda^2\cos\varphi_{20} \\ c - c' &= -\lambda\,\frac{\cos 2\varphi_{20}}{\cos\varphi_1} \\ d + d' &= \lambda\cos\varphi_{20} \\ d - d' &= \lambda^2\,\frac{1 + \cos^2\varphi_{20}}{\cos\varphi_1} \end{aligned}\right\} 71). \quad \left|\quad \begin{aligned} c + c' &= -2\lambda^2\sin\varphi_{20} \\ c - c' &= -\lambda\,\frac{\cos 2\varphi_{20}}{\cos\varphi_1}\, tg\,\varphi_{20} \\ d + d' &= \lambda\sin\varphi_{20} \\ d - d' &= -\lambda^2\,\frac{\sin^3\varphi_{20}}{\cos\varphi_1\cos\varphi_{20}} \end{aligned}\right\} 71).$$

Les grandeurs auxiliaires s_{10}, s_{10}', ... d', ne dépendent, en dehors de la constante λ, que de φ_{20} et φ_1, ou bien, comme φ_{20} peut être exprimé en fonction de φ_1 et de λ, ne dépendent que de λ et de φ_1. Tandis que 63)

et 64) donnent la relation qui doit exister entre φ_1, φ_1' et φ_2, les équations 69) nous donnent maintenant les relations qui, pour un angle d'incidence donné φ_1, existent entre ces autres constantes (amplitudes et phases) complétant, avec les constantes des milieux, la détermination des faisceaux incident, réfléchi et réfracté.

47. Supposons maintenant que dans le métal coexistent deux faisceaux (pour un angle d'incidence donné φ_1), l'un répondant au signe supérieur, l'autre au signe inférieur, et distingués en outre respectivement par les valeurs a_{2+} et a_{2-} de la constante a_2. A chacun de ces deux faisceaux il correspond une couple de faisceaux (l'un incident et l'autre réfléchi) dans le premier milieu. Ces deux couples de faisceaux sont maintenant (d'après l'équ. 69)) déterminées par des valeurs s_{1+} etc., ou resp. s_{1-} etc., des constantes s_1 etc., telles que l'on ait

$$\left.\begin{array}{ll} s_{1+} = (i s_{10} + \mu c) a_{2+} & s_1{}'_{+} = (i s_{10}{}' + \mu c') a_{2+} \\ \sigma_{1+} = (\sigma_{10} + i \mu d) a_{2+} & \sigma_1{}'_{+} = (\sigma_{10}{}' + i \mu d') a_{2+} \end{array}\right\} \ldots 72),$$

et

$$\left.\begin{array}{ll} s_{1-} = (-i s_{10} + \mu c) a_{2-} & s_1{}'_{-} = (-i s_{10}{}' + \mu c') a_{2-} \\ \sigma_{1-} = (\sigma_{10} - i \mu d) a_{2-} & \sigma_1{}'_{-} = (\sigma_{10}{}' - i \mu d') a_{2-} \end{array}\right\} . 73).$$

Nous posons maintenant la condition que les deux faisceaux incidents soient les composantes d'un faisceau de lumière polarisée dans un plan. L'amplitude des oscillations du vecteur $\mathfrak{E}$ dans ce faisceau résultant est supposée égale à l'unité, et nous nous demandons quelle est la nature de la lumière réfléchie et réfractée. Nous distinguerons deux cas.

Cas I. Les oscillations électriques sont parallèles au plan d'incidence, de sorte que l'on donne $s_{1+} + s_{1-} = 0$, $\sigma_{1+} + \sigma_{1-} = 1$,
et l'on demande:

$$a_{2+}\,,\ a_{2-}\,,\ s_1{}'_{+} + s_1{}'_{-} \text{ ou } b_s \text{ et enfin } \sigma_1{}'_{+} + \sigma_1{}'_{-} \text{ ou } a_p.$$

Cas II. Les oscillations électriques sont perpendiculaires au plan d'incidence, de sorte que l'on donne $s_{1+} + s_{1-} = 1$, $\sigma_{1+} + \sigma_{1-} = 0$,
et l'on demande:

$$a_{2+}\,,\ a_{2-}\,,\ s_1{}'_{+} + s_1{}'_{-} \text{ ou } a_s \text{ et enfin } \sigma_1{}'_{+} + \sigma_1{}'_{-} \text{ ou } b_p.$$

Les équations 72) et 73) donnent dans le cas I:

$$a_{2+} = \frac{s_{10} + i \mu c}{2 s_{10} \sigma_{10}} \qquad a_{2-} = \frac{s_{10} - i \mu c}{2 s_{10} \sigma_{10}} \ldots\ldots 74),$$

$$a_p = \frac{\sigma_{10}{}'}{\sigma_{10}} \qquad b_s = \frac{s_{10} c' - s_{10}{}' c}{s_{10} \sigma_{10}} \mu \ldots\ldots 75);$$

(*Polaire*) | (*Equatoriale*)

et dans le cas II:

$$a_{2+} = -\frac{i\sigma_{10} + \mu d}{2\, s_{10}\, \sigma_{10}} \qquad a_{2-} = \frac{i\sigma_{10} - \mu d}{2\, s_{10}\, \sigma_{10}} \quad \ldots\ldots\ldots \; 76),$$

$$a_s = \frac{s_{10}'}{s_{10}} \qquad b_p = \frac{\sigma_{10}\, d' - \sigma_{10}'\, d}{s_{10}\, \sigma_{10}}\, \mu \quad \ldots\ldots \; 77).$$

Substituons dans 75) et 77) les valeurs de s_{10}, s_{10}' etc. tirées de 70) et 71), puis celle de λ d'après 67); il vient :

$$a_p = \frac{tg(\varphi_1 - \varphi_{20})}{tg(\varphi_1 + \varphi_{20})}$$

$$b_s = -\frac{sin\, 2\,\varphi_1\, sin\,\varphi_{20}}{sin^2(\varphi_1 + \varphi_{20})\, cos(\varphi_1 - \varphi_{20})}\,\mu \quad \Big| \quad b_s = -\frac{sin\, 2\,\varphi_1\, sin\,\varphi_{20}\, tg\,\varphi_{20}}{sin^2(\varphi_1 + \varphi_{20})\, cos(\varphi_1 - \varphi_{20})}\,\mu \qquad 78),$$

$$a_s = -\frac{sin(\varphi_1 - \varphi_{20})}{sin(\varphi_1 + \varphi_{20})}$$

$$b_p = -\frac{sin\, 2\,\varphi_1\, sin\,\varphi_{20}}{sin^2(\varphi_1 + \varphi_{20})\, cos(\varphi_1 - \varphi_{20})}\,\mu \quad \Big| \quad b_p = \frac{sin\, 2\,\varphi_1\, sin\,\varphi_{20}\, tg\,\varphi_{20}}{sin^2(\varphi_1 + \varphi_{20})\, cos(\varphi_1 - \varphi_{20})}\,\mu \qquad 79).$$

Ces expressions pour a_p, b_s, a_s et b_p sont généralement complexes. Si nous les réduisons à la forme normale $\xi e^{i\eta}$ avec ξ et η réels, les modules ξ donnent les amplitudes et les arguments η les phases des quatre faisceaux, relativement au faisceau incident dont ils dérivent.

Dans les figs. 7 et 8 (p. 197) nous avons indiqué les positions que prend, d'après nos notations, dans les vibrations lumineuses des différents faisceaux, le vecteur $\mathfrak{E}$, lorsque, avec une amplitude positive, il a une phase comprise entre 0 et π. Les faisceaux incidents et réfléchis, polarisés $\perp$ ou $\|$ au plan d'incidence, seraient considérés de même phase, si en un point quelconque de la surface réfléchissante et à un moment quelconque les quatre vecteurs $\mathfrak{E}$ atteignaient en même temps leur valeur maxima en occupant des positions parallèles à I_1, I_2, R_3, R_4. Ces directions I_1, I_2, R_3, R_4, nous les appelons *directions étalons* pour la lumière incidente ou réfléchie, polarisée $\perp$ ou $\|$ au plan d'incidence. (Dans le cas I (voir plus haut) ce sont a_p et b_s qui correspondent respectivement à R_3 et R_4 des figs. 7 et 8; dans le cas II, ce sont b_p et a_s).

L'expression complète du vecteur $\mathfrak{E}$ a pour chacun des faisceaux réfléchis la forme $\xi e^{i\eta} A.\,P$, lorsqu'elle est $A.P$ pour le faisceau incident.

Comme $P = e^{\delta\,[t - \ldots.]}$ et $\delta = -2\,\pi i / T$, il est clair que pour chacun des faisceaux réfléchis η donne le *retard* de phase par rapport à la lumière incidente qui lui a donné naissance.

Nous posons maintenant

$$\frac{R_{20}}{R_1} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_{20}} = \sigma e^{i\tau} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \; 80),$$

et définissons deux quantités auxilaires $\bar{\rho}$ et ω par

$$\bar{\rho}\, e^{i\omega} = \cos \varphi_{20} = \sqrt{1 - \sigma^{-2} e^{-2i\tau} \sin^2 \varphi_1},$$

d'où il suit que

$$\bar{\rho}^2 \cos 2\omega = 1 - \sigma^{-2} \sin^2 \varphi_1 \cos 2\tau, \qquad \bar{\rho}^2 \sin 2\omega = \sigma^{-2} \sin^2 \varphi_1 \sin 2\tau;$$

puis nous définissons les quantités auxilaires m, δ_1, δ_2, δ_3, δ_4, $\bar{p}_1$, $\bar{p}_2$, $\bar{p}_3$, $\bar{p}_4$, par les relations

$$m = \frac{\sigma \bar{\rho}}{\cos \varphi_1},$$

$$tg\, \delta_1 = \frac{m \sin(\tau + \omega)}{1 + m \cos(\tau + \omega)}, \qquad \bar{p}_1^2 = 1 + m^2 + 2m \cos(\tau + \omega),$$

$$tg\, \delta_2 = \frac{m \sin(\tau + \omega)}{-1 + m \cos(\tau + \omega)}, \qquad \bar{p}_2^2 = 1 + m^2 - 2m \cos(\tau + \omega),$$

$$tg\, \delta_3 = \frac{m \sin(\tau + \omega)}{-tg^2 \varphi_1 + m \cos(\tau + \omega)}, \quad \bar{p}_3^2 = tg^4 \varphi_1 + m^2 - 2m\, tg^2 \varphi_1 \cos(\tau + \omega),$$

$$tg\, \delta_4 = \frac{m \sin(\tau + \omega)}{tg^2 \varphi_1 + m \cos(\tau + \omega)}, \quad \bar{p}_4^2 = tg^4 \varphi_1 + m^2 + 2m\, tg^2 \varphi_1 \cos(\tau + \omega).$$

Nous avons alors:

$$\sin(\varphi_1 + \varphi_{20}) = \sin \varphi_1 \cos \varphi_1\, \sigma^{-1} e^{-i\tau} \bar{p}_1 e^{i\delta_1},$$

$$\sin(\varphi_1 - \varphi_{20}) = \sin \varphi_1 \cos \varphi_1\, \sigma^{-1} e^{-i\tau} \bar{p}_2 e^{i\delta_2},$$

$$\cos(\varphi_1 + \varphi_{20}) = \cos^2 \varphi_1\, \sigma^{-1} e^{-i\tau} \bar{p}_3 e^{i\delta_3},$$

$$\cos(\varphi_1 - \varphi_{20}) = \cos^2 \varphi_1\, \sigma^{-1} e^{-i\tau} \bar{p}_4 e^{i\delta_4},$$

$$tg\, \varphi_{20} = \sin \varphi_1\, \sigma^{-1} \bar{\rho}^{-1} e^{-i(\tau + \omega)}.$$

Remarquons encore que

$$\mu = \tfrac{1}{2} p_2\, q\, N$$

et que

$$p_2 = \frac{R_{20}^2 \delta}{4\pi} = \frac{R_1^2 \delta}{4\pi} \sigma^2 e^{2i\tau} = -\frac{\sigma^2}{2\, \Lambda V} e^{i(2\tau + \frac{1}{2}\pi)} \quad \ldots . \; 81),$$

lorsque Λ et V sont, dans le premier milieu, la longueur d'onde et la vitesse de propagation de la lumière considérée; et posons enfin, pour la grandeur complexe qN

$$qN = \rho\, e^{iS} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \; 82),$$

de sorte que

(*Polaire*) | (*Equatoriale*)

$$\mu = -\frac{\sigma^2}{4\,AV}\rho\, e\, i\left(2\,\tau + \tfrac{1}{2}\pi + S\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 83);$$

nous trouvons pour les formes normales demandées $\xi\, e\, i\, \eta$:

$$a_p = \frac{\bar{p}_2\, \bar{p}_3}{\bar{p}_4\, \bar{p}_1}\,.\; e\, i\left(\delta_2 + \delta_3 - \delta_4 - \delta_1\right)$$

(Polaire)
$$b_s = \frac{\sigma^4}{\bar{p}_1{}^2\, \bar{p}_4 \cos^3 \varphi_1}\,.\,\frac{\rho}{2\,AV}\,.\; e\, i\left(4\tau - 2\,\delta_1 - \delta_4 + \tfrac{1}{2}\pi + S\right)$$

(Equatoriale)
$$b_s = \frac{\sigma^3 \sin \varphi_1}{\rho\, \bar{p}_1{}^2\, \bar{p}_4 \cos^3 \varphi_1}\,.\,\frac{\rho}{2\,AV}\,.\; e\, i\left(3\tau - \omega - 2\delta_1 - \delta_4 + \tfrac{1}{2}\pi + S\right) \quad 84),$$

$$a_s = \frac{\bar{p}_2}{\bar{p}_1}\,.\; e\, i\left(\delta_2 - \delta_1 + \pi\right)$$

(Polaire)
$$b_p = \frac{\sigma^4}{\bar{p}_1{}^2\, \bar{p}_4 \cos^3 \varphi_1}\,.\,\frac{\rho}{2\,AV}\,.\; e\, i\left(4\,\tau - 2\,\delta_1 - \delta_4 + \tfrac{1}{2}\pi + S\right)$$

(Equatoriale)
$$b_p = \frac{\sigma^3 \sin \varphi_1}{\rho\, \bar{p}_1{}^2\, \bar{p}^4 \cos^3 \varphi_1}\,.\,\frac{\rho}{2\,AV}\,.\; e\, i\left(3\tau - \omega - 2\delta_1 - \delta_4 - \tfrac{1}{2}\pi + S\right) \quad 85).$$

48. Les formules 84) et 85) prouvent que le champ magnétique fait naître dans le rayon réfléchi, à côté de la lumière ordinaire (a_p, a_s), qui dans les deux cas principaux considérés est polarisée comme la lumière incidente et ne subit pas de modification par l'aimantation, une nouvelle composante (b_s, b_p), polarisée normalement à la composante ordinaire. Nous l'appellerons *composante magnéto-optique*. L'apparition de cette composante constitue le phénomène connu sous le nom de phénomène de Kerr.

Les quantités que dans la réflexion métallique ordinaire on appelle *différence de phase* φ et *azimut rétabli* h, sont déterminées par

$$\varphi = \eta_{ap} - \eta_{as} + \pi\;{}^{1)} = \delta_3 - \delta_4 \ldots\ldots\ldots 86),$$

$$tg\; h = \frac{\xi_{ap}}{\xi_{as}} = \frac{\bar{p}_3}{\bar{p}_4} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 87),$$

[1]) On appelle d'ordinaire différence de phase le retard de la composante du faisceau réfléchi polarisée ⊥ au plan d'incidence, par rapport à la composante polarisée || au plan d'incidence, les composantes du faisceau incident étant supposées de même phase. Mais alors les amplitudes des différentes composantes sont prises positivement et on exprime les phases par rapport à des directions étalons du vecteur lumineux, qui ne correspondent pas tout à fait à celles que nous avons données p. 159, mais qui peuvent être représentées par $-I_1$, I_2, R_3 et R_4 dans la fig. 7, ou par I_1, $-I_2$, $-R_3$, $-R_4$ dans la fig. 8. Voir les notations de M. Sissingh (*Arch. Néerl.*, 27, pp. 176 et suiv., 1893).

(Polaire)	*(Equatoriale)*

lorsque nous représentons respectivement par ξ_{ap} et η_{ap} le module et l'argument de la quantité complexe a_p, et que nous introduisons des notations correspondantes pour le module et l'argument des autres quantités exprimées dans 84) et 85).

La différence de phase φ est nulle, lorsque l'angle d'incidence φ_1 est nul, et elle augmente en même temps que celui-ci pour devenir égale à π pour $\varphi_1 = \frac{1}{2}\pi$. Elle devient $\frac{1}{2}\pi$ pour une incidence $\varphi_1 = I$ nommée *incidence principale.* La valeur que prend l'azimut rétabli h pour cette incidence est appelée *azimut principal* H. De ces définitions et des relations données on peut déduire [1]) que σ et τ sont liés aux constantes optiques I et H par les équations

$$tg\, 2\,(\tau - H) = -\cos 2\, I\, tg\, 2\, H \ldots\ldots\ldots\ldots 88)$$

et

$$\sigma = tg\, I \sqrt{\frac{\cos 2\, H}{\cos 2\,(\tau - H)}} \ldots\ldots\ldots\ldots 89).$$

Le rapport de l'amplitude de la composante magnéto-optique à celle de la lumière incidente étant représenté par μ_i dans le premier cas, et par μ_p dans le second, 84) et 85) donnent immédiatement

(Polaire)

$$\mu_p = \mu_i = \frac{\sigma^4}{\bar{p}_1^{\,2}\bar{p}_4 \cos^3 \varphi_1} \cdot \frac{\rho}{2AV} \ldots\ldots 90).$$

(Equatoriale)

$$\mu_p = \mu_i = \frac{\sigma^3 \sin \varphi_1}{\bar{\rho}\,\bar{p}_1^{\,2}\bar{p}_4 \cos^3 \varphi_1} \cdot \frac{\rho}{2AV} \ldots\ldots 90).$$

La différence de phase (retard) de la composante magnéto-optique comparée à la composante ordinaire du rayon réfléchi dont le plan de polarisation est || au plan d'incidence, les directions étalons de la note p. 161 étant adoptées, sera représentée respectivement par m_p et m_i dans les deux cas; on a alors

$$m_p = \eta_{bp} - \eta_{as},$$
$$m_i = \eta_{bs} - \eta_{as} + \pi$$

et par conséquent

(Polaire)

$$\left.\begin{aligned} m_p &= 4\tau - \delta_1 - \delta_2 - \delta_4 - \tfrac{1}{2}\pi + S \\ m_i &= 4\tau - \delta_1 - \delta_2 - \delta_4 + \tfrac{1}{2}\pi + S \end{aligned}\right\} 91).$$

(Equatoriale)

$$\left.\begin{aligned} m_p &= 3\tau - \omega - \delta_1 - \delta_2 - \delta_4 - \tfrac{1}{2}\pi + S \\ m_i &= 3\tau - \omega - \delta_1 - \delta_2 - \delta_4 - \tfrac{1}{2}\pi + S \end{aligned}\right\} 91).$$

[1]) Voir p. ex. Van Loghem. Dissertation, p. 69.

49. Les expressions données pour l'amplitude et la phase de la composante magnéto-optique diffèrent quelque peu de celles que MM. Sissingh [1]) et Zeeman [2]) ont employées pour le calcul théorique de ces grandeurs et ont empruntées à la dissertation de M. Van Loghem [3]). Voici en quoi consistent ces différences.

1°. Ci-dessus (équs. 84) et 85)) nous avons toujours choisi les arguments des quantités b_s etc. de telle façon que leurs modules, abstraction faite du facteur $\rho/2AV$, fussent partout positifs. De sorte que, dans le cas d'une réflexion polaire, nous avons

$$\mu_p = \mu_i, \text{ mais } m_p = m_i + \pi,$$

tandis que chez M. Zeeman: $\mu_p = -\mu_i$, et $m_p = m_i$.

2°. A la place d'une certaine grandeur A, qui figure dans les formules de MM. Sissingh et Zeeman, et qui dépend non seulement de la constante de Hall et d'autres facteurs, mais aussi d'un facteur ε_1, qu'il est impossible de calculer, il entre dans les formules précédentes un facteur $\rho/2AV$, qui est entièrement connu dès que l'on connaît le module ρ de la constante de Hall pour les oscillations électromagnétiques considérées.

3°. En dehors de la différence exposée au 1° les expressions pour m_p et m_i de plus haut diffèrent encore de celles de MM. Sissingh et Zeeman par le terme S, l'argument de la constante de Hall, qui est maintenant supposée complexe en général; ce terme disparaît dans le cas particulier où cette constante est réelle, comme la théorie de Lorentz—Van Loghem le suppose dès l'abord.

Les calculs de ce § ont été effectués d'après ceux du mémoire de M. Van Loghem comme modèle, et ont été en partie empruntés à ce travail.

---

§ 8. Parallèle entre la théorie et les observations relatives au phénomène de Kerr.

50. Parmi les observations sur lesquelles la théorie précédente peut être soumise à l'épreuve, les plus importantes sont celles faites par M. Sissingh [4]), relatives à la réflexion équatoriale sur des miroirs de fer, et

[1]) Sissingh. *Arch. Néerl.*, 27, p. 236, 1893.
[2]) Zeeman. *Arch. Néerl.*, 27, p. 274, 1894.
[3]) Van Loghem. Dissertation, Leyde, 1883.
[4]) Sissingh. *Arch. Néerl.*, 27, p. 173, 1893.

celles de M. ZEEMAN [1]) et de moi-même [2]), relatives à la réflexion polaire sur le fer, le cobalt ou le nickel. Ces recherches avaient précisément pour but de soumettre à l'expérience la théorie de LORENTZ—VAN LOGHEM; aussi ont-elles été entreprises de façon à trouver avec la plus grande précision possible, pour toutes sortes d'incidences, les valeurs de l'amplitude et de la phase de la composante magnéto-optique.

Les recherches de M. SISSINGH ont fait voir que, dans la réflexion équatoriale sur le fer, les amplitudes pour différentes incidences sont sensiblement proportionnelles au facteur qui, dans l'expression théorique de l'amplitude (équ. 90)), dépend de l'angle d'incidence. Y aurait-il le même accord entre la théorie et l'expérience pour ce qui regarde les valeurs absolues des amplitudes — p. ex. dans l'hypothèse que l'on dût donner ici à la constante de HALL la même valeur que celle tirée des expériences sur le phénomène de HALL avec des courants constants? Voilà une chose qui ne pouvait [3]) être démontrée directement, car dans l'expression théorique pour l'amplitude, employée par M. SISSINGH, entrait le facteur ε_1, qu'il était impossible de déterminer (voir 49. 2°).

Pour ce qui regarde la phase de la composante magnéto-optique, M. SISSINGH a trouvé que les valeurs observées ne s'accordent pas avec celles prévues par la théorie (équ. 91), avec $S = 0$; voir 49. 3°). Mais, chose remarquable, entre des limites d'incidence assez larges, il trouve une différence à peu près constante entre les phases théorique et expérimentale. Cette différence est la *différence de phase* dite *de* SISSINGH que nous représenterons par S'. Pour la réflexion équatoriale sur le fer elle est d'environ 85°.

Les expériences de M. ZEEMAN avaient pour but de voir si dans la réflexion polaire sur le fer on trouverait la même valeur de S', et si des observations sur les autres métaux magnétiques, le cobalt et le nickel, donneraient, par comparaison avec la théorie, des résultats analogues. Cela s'est montré effectivement le cas. La proportionnalité entre les valeurs observée et théorique des amplitudes fut retrouvée approximativement, et de même une différence de phase de SISSINGH à peu près constante. Pour la réflexion polaire sur le fer M. ZEEMAN obtint $S' = 80^0$ environ. (Il importe de rappeler ici que, dès le début, M. ZEEMAN a refusé toute réalité à la petite différence entre cette valeur de S' et celle

---

[1]) ZEEMAN. *Arch. Néerl.*, 27, p. 252, 1893.

[2]) WIND. *Versl. K.A.v.W.Amst.* 2, p.116, 1894; Leyden Communications, n° 9, 1894.

[3]) Voir SISSINGH. *Arch. Néerl.* 27, p. 239, 1833.

obtenue par M. SISSINGH pour la réflexion équatoriale; et ceci malgré qu'il n'y eût pas encore alors de théorie qui expliquât la différence de phase de SISSINGH et eût prévu que celle-ci devrait avoir même valeur pour les deux modes de réflexion.) Pour le cobalt (réflexion polaire) le même expérimentateur a trouvé $S' = 49^0{,}5$, et des expériences faites par moi-même et plus tard encore par M. ZEEMAN ont donné pour la réflexion polaire sur le nickel $S' = 36^0{,}5$. La proportionnalité entre les valeurs théorique et observée des amplitudes était moins évidente pour le nickel.

51. Ainsi donc, tandis que la différence de phase de SISSINGH prouve que la théorie primitive ne s'accorde pas tout à fait avec l'expérience, on voit immédiatement, d'après 49., que cette théorie, complétée comme nous venons de le faire, rend parfaitement compte des observations précédentes relatives à la différence de phase. Car, par suite de la correction que nous venons d'y introduire — l'admission d'une valeur complexe pour la constante de HALL — il entre dans notre expression pour la phase de la constante magnéto-optique une nouvelle constante S, savoir l'argument de la constante de HALL (équ. 91; voir 49, 3°). Aussi est-ce précisément la valeur de cette nouvelle constante qui est donnée par la différence de phase de SISSINGH.

52. Il importe à présent de comparer notre théorie avec l'expérience pour ce qui regarde les amplitudes. Or il n'est pas difficile de calculer, en comparant la valeur observée de l'amplitude de la composante magnéto-optique à l'expression théorique pour cette grandeur (90)), la valeur que d'après notre théorie on doit attribuer au module de la constante (complexe) de HALL pour le mouvement lumineux étudié. Car, si l'on tire l'amplitude μ_p (resp. μ_i) des observations, l'équ. 90) nous donne immédiatement le moyen de calculer $\rho/2\Delta V$, vu que le facteur, qui multiplie cette quantité dans le second membre, peut être déduit des constantes optiques ordinaires (σ et τ, ou H et I). Représentons ce facteur par f, alors μ_p/f (resp. μ_i/f) est le rapport à peu près constant Θ [1]) que MM. SISSINGH et ZEEMAN déduisaient du parallèle entre leurs expériences et la théorie de LORENTZ—VAN LOGHEM. Les valeurs de Θ, déduites des expériences de ces auteurs et aussi des miennes, nous donnent donc immédiatement les valeurs de $\rho/2\Delta V$ pour la lumière et l'état magnétique auxquels se rapportent ces expériences. Si nous multiplions ces valeurs (données dans le premier tableau de la p. 178) par $\cos S$, en

---

[1]) SISSINGH. *Arch. Néerl.*, 27, p. 248, 1893.

prenant pour S les valeurs trouvées pour la grandeur S' de plus haut (voir le même tableau), et par $2\Delta V$, en prenant pour Δ $5,9.10^{-5}$ et pour V 3.10^{10}, nous trouvons, comme partie réelle de notre constante de HALL, les valeurs de $\rho \cos S$ du tableau ci-dessous.

Métal	Etat magnétique	ρ	$\rho \cos S$	Expériences utilisées
Fe	Aimantation = 1400	5300	460	SISSINGH (réfl. équ.)
Co	Aimantation = 430	1990	1290	ZEEMAN (réfl. pol.)
Ni	Induct. magn. = 8000	1950	1570	WIND, ZEEMAN (réfl. pol.)

Comparons ces valeurs de la partie réelle de la constante de HALL aux valeurs que l'on trouve pour la constante de HALL dans le cas de courants stationnaires.

Vu les grands écarts présentés par cette dernière constante pour différents échantillons du même métal, il n'est pas même possible de donner comme constante de HALL pour une substance déterminée un nombre suffisamment certain. Mais pour une comparaison globale les expériences existantes suffisent. Ainsi les recherches de MM. VON ETTINGHAUSEN et NERNST [1]) ont fourni ce qui suit

pour les métaux	pour une induct. magn. B variant		une valeur de $[q]$ B, variant	
	de	à	de	à
Fer N° 1	1550	11350	+ 16	+ 117
„ N° 2	3000	11320	+ 20	+ 71
Cobalt N° 1	1550	13530	+ 23	+ 185
„ N° 2	5650	14150	+ 26	+ 49
Nickel N° 1	5750	13530	— 102	— 107
„ N° 2	1550	15850	— 37	— 130

Si nous comparons ces valeurs de $[q]$ B avec les valeurs trouvées dans le tableau précédent pour $\rho \cos S$ (partie réelle de notre constante de HALL qN), et si nous remarquons que l'on a toujours $B > N$, nous voyons que pour le fer, et surtout pour le cobalt et le nickel, les valeurs de $\rho \cos S$ déduites du phénomène de KERR sont assurément beaucoup plus grandes que celles que l'on déduirait pour la constante de HALL $[q]$ N des expériences de MM. VON ETTINGHAUSEN et NERNST portant sur des

[1]) VON ETTINGHAUSEN et NERNST. *Wien. Ber.* 94, p. 560, 1887.

courants constants. Pour le nickel le signe ne correspond pas même. Tout ceci ne doit toutefois pas être invoqué comme une preuve contre notre théorie, qui suppose une relation intime entre les phénomènes de KERR et de HALL; car dès l'abord nous avons admis (voir 29.) une certaine dépendance entre la constante de HALL et la durée des vibrations. Aussi longtemps que l'on ne parle pas de la loi de la dispersion, on doit donc admettre que peut-être il y a de grandes différences entre la constante de HALL pour des courants stationnaires et la partie réelle de cette constante pour les oscillations électriques très rapides; d'autant plus que d'autres propriétés, comme la résistance spécifique et la constante diélectrique, présentent elles aussi une forte dispersion.

Enfin, on pourrait invoquer comme argument contre notre théorie qu'il y a certains corps, comme le tellure, le bismuth etc., qui présentent le phénomène de HALL d'une manière très prononcée sans qu'il soit possible d'y observer un phénomène de KERR. A notre point de vue, ce fait ne prouve autre chose que ceci, que pour ces substances, le module ρ de la constante de HALL pour les vibrations très rapides n'est pas suffisamment grand pour que la composante magnéto-optique puisse être observée. Il n'est pas impossible que les propriétés magnétiques des métaux jouent un certain rôle dans la dispersion de la constante de HALL, un rôle tel que les métaux fortement magnétiques puissent occuper une position extrême pour le phénomène de KERR, sans qu'il en soit de même nécessairement pour le phénomène de HALL. D'un autre côté on ne doit pas oublier que les expressions pour l'amplitude de la composante magnéto-optique contiennent, outre ρ, encore un facteur f, qui dépend des constantes optiques ordinaires du milieu, et qui pour des substances comme le tellure et le sélénium a une valeur excessivement petite comparée à celle pour les métaux fortement magnétiques.

---

§ 9. ECARTS ENTRE LA THÉORIE ET L'EXPÉRIENCE.

53. En général les différences de phase observées présentent entre des limites d'incidence assez étendues (25° à 80° p. ex.) un accord très satisfaisant avec la théorie précédente. Il y a quelque temps, cependant,

M. ZEEMAN [1]) a effectué des mesures pour l'incidence normale, qui lui ont donné pour la différence de phase de SISSINGH une valeur différant chez le fer de ± 10°, chez le cobalt de ± 4° de la valeur trouvée pour de grandes incidences [2]). En outre dans la plupart des observations la proportionnalité entre les rapports des amplitudes calculés et observés (l'égalité des valeurs de Θ (52.) trouvées pour différentes incidences et réduites à une même aimantation) laissait plus ou moins à désirer. Surtout pour le nickel ces écarts n'étaient pas sans importance.

54. Quant à ces derniers écarts, il est bien possible qu'ils doivent être attribués à des erreurs de calcul, provenant d'une part de notre connaissance incomplète de la loi qui lie la constante de HALL ou de KERR à l'état magnétique, d'autre part de notre connaissance incomplète des propriétés magnétiques des miroirs métalliques employés.

Les expériences de KUNDT [3]) et de M. DU BOIS [4]) ont bien montré que non seulement la rotation magnétique ordinaire du plan de polarisation, mais aussi la rotation du plan de polarisation par réflexion polaire (phénomène de KERR) et la constante de HALL pour des courants stationnaires sont sensiblement proportionnelles à l'aimantation du métal. D'autre part les expériences de MM. SISSINGH et ZEEMAN ainsi que les miennes semblent indiquer que l'argument S de la constante de HALL est indépendante de l'aimantation. Mais toutes ces observations ne nous obligent pas encore à admettre, pour toute relation entre la constante de HALL $\rho\, e^{iS}$ et l'état magnétique du métal, une simple proportionnalité entre ρ et l'aimantation. Et là où l'on a voulu vérifier la constance de Θ, réduit à une même aimantation, c'est cette réduction (rendue nécessaire par le fait qu'en général un changement dans l'incidence entraînait dans la disposition adoptée pour les expériences un changement de l'aimantation) qu'on a précisément effectuée dans l'hypothèse d'une pareille proportionnalité.

D'un autre côté, là où l'on avait besoin de la valeur de l'aimantation du miroir pour faire les calculs, on a déduit cette valeur de l'intensité du champ dans l'air, tout contre le miroir, et en faisant usage des valeurs de la susceptibilité que d'autres expérimentateurs avaient trouvées pour d'autres

---

[1]) ZEEMAN. *Vesl. K. A. v. W.* Amst. 3, p. 221, 1895.

[2]) M. ZEEMAN m'a communiqué que pour le moment il ne considère pas comme impossible que ces écarts doivent être attribués au moins en partie à la méthode d'observation.

[3]) KUNDT. *Wied. Ann.*, 23, p. 228, 1884; 27, p. 191, 1886; 49, p. 267, 1893.

[4]) DU BOIS. *Wied. Ann.* 31, p. 941, 1887; 39, p. 25, 1890.

échantillons du métal. Et vu les différences qui peuvent exister entre les propriétés magnétiques de différents échantillons d'un même métal, surtout quand ils n'ont pas été soumis aux mêmes manipulations, cette manière de calculer est fort sujette à caution. On a du reste observé que surtout le nickel présente des irrégularités apparentes très grandes au point de vue des propriétés magnétiques, rendant ainsi le calcul de l'aimantation du miroir, en partant des observations sur l'intensité du champ dans l'air devant le miroir, encore plus sujet à caution.

55. Quant aux autres écarts dont il a été question au n^0. 53, écarts relatifs à la différence de phase, il me semble qu'ici les couches superficielles [1]) d'épaisseur plus ou moins forte qui, probablement, ont recouvert les surfaces réfléchissantes étudiées, peuvent avoir joué un certain rôle. Il est, en effet, certain qu'une couche superficielle qu'on aura négligée occasionnera nécessairement des erreurs plus ou moins grandes dans les valeurs calculées pour les constantes optiques [2]). Or, les constantes optiques des miroirs, sur lesquels les observations du phénomène de Kerr étaient effectuées, se déterminent d'ordinaire à l'aide de mesures de l'azimut rétabli et de la différence de phase, sous des angles d'incidence qui ne diffèrent pas beaucoup de l'angle d'incidence principal. Il est évident que si les constantes optiques ainsi déterminées sont affectées d'une erreur, provenant de ce qu'on a négligé une couche superficielle, il y aura moyen de calculer encore assez exactement la phase et l'amplitude de la composante magnéto-optique, pour des angles d'incidence qui ne diffèrent pas beaucoup de l'angle sous lequel les mesures initales de l'azimut rétabli et de la différence de phase ont été faites. Mais les erreurs des valeurs calculées de la phase et de l'amplitude pour un angle d'incidence déterminé devront devenir plus grandes, à mesure que la différence s'accentue entre les deux angles en question.

Peut-être faudrait il chercher dans cette voie l'explication des écarts récemment observés par M. Zeeman dans la phase de la composante ma-

---

[1]) Drude. *Wied. Ann.* 36, p. 532, 1889; 39, p. 481, 1890 etc.

[2]) Les modifications que subissent les constantes optiques d'un miroir, quand celui-ci est exposé p. ex. à des agents oxydants (notamment la chaleur, voir Zeeman, *Arch. Néerl. l. c.*; Wind, *Versl. K. A. v. W.* Amsterdam 2, p. 116, 1894), ou encore quand on lui fait subir des polissages au moyen de substances différentes (Drude l. c.), doivent être attribuées à des couches superficielles de cette nature.

gnéto-optique, sous l'incidence normale; peut-être aussi en partie celle des différences qui s'observent parfois dans les amplitudes, telles qu'elles sont données par la théorie et par l'observation.

---

§ 10. Propagation d'un mouvement lumineux dans un milieu quelconque, et réflexion sur une surface séparant deux milieux comme il est indiqué en tête du § 7; les deux phénomènes dans le cas d'une aimantation perpendiculaire au plan d'incidence.

56. Nous avons fait au n^0. 35 la restriction que la force magnétique $\mathfrak{M}$ était parallèle au plan d'incidence. En effet, *on n'a* que je sache *jamais observé* un effet optique quelconque d'une aimantation perpendiculaire au plan d'incidence, aimantation que j'appellerai simplement „aimantation perpendiculaire". Le phénomène de Kerr proprement dit p. ex. ne s'observe que dans le cas d'une aimantation parallèle au plan d'incidence; aussi la restriction mentionnée n'a-t-elle exclu de l'explication aucun des phénomènes déjà observés.

Mais ce qui est une autre question, c'est de savoir si une aimantation perpendiculaire ne doit pas, d'après notre théorie, provoquer un effet optique quelconque.

Or, comme nous le verrons au § 14, il résulte déjà d'un certain principe de symétrie que, si la lumière incidente est polarisée $\perp$ ou $\parallel$ au plan d'incidence, l'aimantation perpendiculaire ne pourra produire, dans la lumière réfléchie, de composante magnéto-optique avec plan de polarisation $\perp$ à celui du rayon réfléchi ordinaire, et par conséquent pas d'effet de Kerr proprement dit. Cependant le même principe de symétrie permet (82.) toute autre influence de l'aimantation perpendiculaire sur le rayon réfléchi, de manière que cette aimantation, si elle ne produit pas d'effet de Kerr, pourrait tout au moins produire un autre effet optique.

Ceci m'a amené, prenant notre théorie comme base, à étudier séparément l'influence de l'aimantation perpendiculaire, pour rechercher si celle-ci peut produire un phénomène optique déterminé, et, dans l'affirmative, à voir en quoi doit consister ce phénomène.

57. Nous supposons donc que le vecteur $\mathfrak{N}$ est parallèle à l'axe des y, et nous représentons de nouveau son tenseur par N. L'équation B) devient alors, en vertu de I):

$$\frac{1}{p} Rot\, \mathfrak{E} + q\, N \frac{\partial}{\partial y} \mathfrak{E} = - \dot{\mathfrak{H}},$$

équation qui, comme les dérivées par rapport à y des vecteurs que nous considérons sont nulles (voir 36.), se réduit à la forme

$$\frac{1}{p} Rot\, \mathfrak{E} = - \dot{\mathfrak{H}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mathrm{B}_b).$$

Cette équation combinée à l'équation A) montre immédiatement que le mouvement lumineux possible dans les nouvelles conditions ne trahira, pour ce qui concerne les vecteurs $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{H}$, aucune influence de la part de l'aimantation perpendiculaire. La vitesse de propagation des surfaces de phase et l'absorption se détermineront simplement par la constante R_0, donnée par l'équation D). Dans le cas présent R devient identique à cette constante. La relation 45) entre b et a, qui devait exister dans le cas examiné plus haut, n'existera pas ici. La seule influence de l'aimantation consistera en ce que, dans le cas actuel aussi bien que dans l'autre, à chaque valeur déterminée de $\mathfrak{E}$ ne correspondra pas la même valeur de $\mathfrak{J}$ que dans un milieu non aimanté, mais bien la valeur donnée par la relation C).

58. Nous n'allons pas maintenant nous occuper d'interpréter plus en détail l'expression mathématique du mouvement lumineux possible dans le cas actuel, mais nous passerons immédiatement à l'étude de l'influence que doit exercer l'aimantation perpendiculaire dans la réflexion et la réfraction.

Or le calcul enseigne que si la lumière incidente est polarisée $\parallel$ au plan d'incidence, l'aimantation perpendiculaire n'a encore aucune influence sur la réfraction et la réflexion. Aussi me contenterai-je de donner le calcul pour le cas où la lumière incidente est polarisée $\perp$ au plan d'incidence.

Nous disposerons les axes des coordonnées relativement au miroir comme il est indiqué fig. 3, et nous emploierons du reste les notations qui correspondent à cette position des axes, notations déjà indiquées au n° 45.

On peut alors, pour la lumière incidente, représenter les diverses composantes des vecteurs comme suit:

$$\left.\begin{aligned} u &= \sigma_1 \cos\varphi_1 . P_1 \\ v &= 0 \\ w &= -\sigma_1 \sin\varphi_1 . P_1 \end{aligned}\right\}, \qquad \left.\begin{aligned} \alpha &= 0 \\ \beta &= R_1 \frac{\sigma_1}{p_1} . P_1 \\ \gamma &= 0 \end{aligned}\right\}, \qquad \left.\begin{aligned} X &= \frac{\sigma_1}{p_1} \cos\varphi_1 . P_1 \\ Y &= 0 \\ Z &= -\frac{\sigma_1}{p_1} \sin\varphi_1 . P_1 \end{aligned}\right\},$$

équations dans lesquelles

$$P_1 = e^{\delta\,[t - R_1 (x \sin\varphi_1 + z \cos\varphi_1)]};$$

pour la lumière réfléchie on aura:

$$\left.\begin{aligned} u &= \sigma_1' \cos\varphi_1' . P_1' \\ v &= s_1' . P_1' \\ w &= -\sigma_1' \sin\varphi_1' . P_1' \end{aligned}\right\}, \qquad \left.\begin{aligned} \alpha &= -R_1 \frac{s_1'}{p_1} \cos\varphi_1' . P_1' \\ \beta &= R_1 \frac{\sigma_1'}{p_1} . P_1' \\ \gamma &= R_1 \frac{s_1'}{p_1} \sin\varphi_1' . P_1' \end{aligned}\right\}, \qquad \left.\begin{aligned} X &= \frac{\sigma_1'}{p_1} \cos\varphi_1' . P_1' \\ Y &= \frac{s_1'}{p_1} . P_1' \\ Z &= -\frac{\sigma_1'}{p_1} \sin\varphi_1' . P_1' \end{aligned}\right\},$$

équations dans lesquelles

$$P_1' = e^{\delta\,[t - R_1 (x \sin\varphi_1' + z \cos\varphi_1')]},$$

tandis que, ici comme pour la lumière réfléchie,

$$R_1^2 = \frac{4\pi p_1}{\delta};$$

enfin, pour la lumière réfractée on aura,

$$\left.\begin{aligned} u &= a \cos\varphi_2 . P_2 \\ v &= b . P_2 \\ w &= -a \sin\varphi_2 . P_2 \end{aligned}\right\}, \qquad \left.\begin{aligned} \alpha &= -R_2 \frac{b}{p_2} \cos\varphi_2 . P_2 \\ \beta &= R_2 \frac{a}{p_2} . P_2 \\ \gamma &= R_2 \frac{b}{p_2} \sin\varphi_2 . P_2 \end{aligned}\right\}, \qquad \left.\begin{aligned} X &= \frac{a}{p_2} (\cos\varphi_2 + 2\mu \sin\varphi_2) . P_2 \\ Y &= \frac{b}{p_2} . P_2 \\ Z &= \frac{a}{p_2} (-\sin\varphi_2 + 2\mu \cos\varphi_2) . P_2 \end{aligned}\right\},$$

équations dans lesquelles

$$P_2 = e^{\delta\,[t - R_2 (x \sin\varphi_2 + z \cos\varphi_2)]},$$

$$R_2{}^2 = \frac{4\pi p_2}{\delta},\ \mu = \tfrac{1}{2} p_2\, q\, N,$$

tandis que, comme toujours, pour chacun des trois faisceaux:

$$\delta = -\frac{2\pi i}{T}.$$

59. Les conditions limites prennent la forme:

$$(w)_1 = (w)_2; \qquad (X)_1 = (X)_2, \qquad (\alpha)_1 = (\alpha)_2,$$
$$(Y)_1 = (Y)_2; \qquad (\beta)_1 = (\beta)_2,$$
$$(\gamma)_1 = (\gamma)_2.$$

Elles donnent d'abord, comme précédemment,

$$\varphi_1{}' = \pi - \varphi$$
$$R_1 \sin \varphi_1 = R_2 \sin \varphi_2.$$

Si nous posons ensuite

$$\frac{\sin \varphi_2}{\sin \varphi_1} = \frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{p_1}{p_2}} = \lambda \ldots\ldots\ldots\ldots 92),$$

nous tirons des conditions limites les relations qui suivent:

$$\sigma_1 + \sigma_1{}' = a\,\lambda \ldots\ldots\ldots\ldots 93),$$

$$\sigma_1 - \sigma_1{}' = a\,\lambda^2 \frac{\cos \varphi_2}{\cos \varphi_1} (1 + 2\,\mu\, tg\, \varphi_2) \ldots\ldots 94),$$

$$s_1{}' = b = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots 95).$$

Il résulte d'abord de ces relations (équ. 95.), que dans le cas considéré les rayons réfléchis et réfractés sont les uns et les autres polarisés dans le même plan que la lumière incidente. Ceci concorde avec ce qui sera déduit du principe de symétrie (§ 14) auquel il a été fait allusion dans le n° 56.

Il suit de 93) et 94) que

$$a = 2\,\sigma_1 \frac{\cos \varphi_1}{\lambda} \frac{\cos \varphi_1 + \lambda \cos \varphi_2 - 2\,\mu\,\lambda \sin \varphi_2}{(\cos \varphi_1 + \lambda \cos \varphi_2)^2} \ldots\ldots 96)$$

et que

$$\sigma_1{}' = \sigma_1 \frac{\cos \varphi_1 - \lambda \cos \varphi_2}{\cos \varphi_1 + \lambda \cos \varphi_2} \left[1 - 4\,\mu \frac{\lambda \cos \varphi_1 \sin \varphi_2}{\cos^2 \varphi_1 - \lambda^2 \cos^2 \varphi_2}\right],$$

ou bien que

$$\sigma_1{}' = \sigma_1 \frac{tg\,(\varphi_1 - \varphi_2)}{tg\,(\varphi_1 + \varphi_2)} \left[1 - 2\,\mu\,\lambda^2 \frac{\sin 2\,\varphi_1}{\cos^2 \varphi_1 - \lambda^2 \cos^2 \varphi_2}\right] \ldots 97).$$

60. Si nous posons

$$\frac{\sigma_1' : \sigma_1}{s_1' : s_1} = -e^{i\varphi} \, tg\, h \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 98),$$

entendant par s_1' et s_1 des grandeurs qui correspondent à σ_1' et σ_1, mais se rapportent à des rayons polarisés || au plan d'incidence, et qui ne dépendent pas — comme nous l'avons déjà dit — de l'aimantation, φ représente la différence de phase et h l'azimut rétabli de la réflexion (voir 48)).

Soient φ_0 et h_0 les valeurs que possèdent la différence de phase et l'azimut rétabli, au cas où le miroir n'est pas aimanté, et σ_{10} et σ_{10}' les valeurs que prennent dans ce cas (c'est à dire pour $\mu = 0$), σ_1 et σ_1'; alors

$$\frac{\sigma_{10}' : \sigma_{10}}{s_1' : s_1} = -e^{i\varphi_0} \, tg\, h_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 99)$$

et il résulte de 98) et 99) que

$$\frac{\sigma_1' : \sigma_1}{\sigma_{10}' : \sigma_{10}} = e^{i(\varphi - \varphi_0)} \frac{tg\, h}{tg\, h_0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 100).$$

Si nous posons en outre

$$-2\,\mu\,\lambda^2 \frac{sin\, 2\,\varphi_1}{cos^2\,\varphi_1 - \lambda^2\, cos^2\,\varphi_2} = D_1\, e^{i D_2} \quad \ldots\ldots 101),$$

prenant D_1 et D_2 réels, D_1 aura une valeur très petite, et l'équation 100), en rapport avec 97) et avec ce que devient cette équation pour $\mu = 0$, donnera:

$$h - h_0 = \tfrac{1}{2}\, sin\, 2\, h_0 \,.\, D_1\, cos\, D_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 102),$$

$$\varphi - \varphi_0 = D_1\, sin\, D_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 103).$$

Nous voyons que, suivant notre théorie, l'effet de l'aimantation perpendiculaire doit consister en une légère modification de l'azimuth rétabli et de la différence de phase, et par conséquent aussi de l'angle d'incidence et de l'azimut principaux. Il faudra donc trouver des valeurs légèrement modifiées pour les constantes optiques du miroir, quand celui-ci est aimanté perpendiculairement au plan d'incidence.

61. Abstraction faite de cette influence sur les constantes optiques du métal, influence dont on peut déduire la valeur numérique des valeurs des constantes optiques et magnéto-optiques, nous faisons remarquer qu'il y a des raisons de supposer à l'aimantation une

influence directe sur la constante p_2, et par conséquent sur le rapport p_2/p_1 ($= \lambda^{-2} = \sigma^2 e^{2i\tau}$), qui représente les deux constantes optiques du métal relativement au milieu adjacent. En effet, dans le cas d'un courant stationnaire d'électricité, on a pour les métaux magnétiques comme pour les autres (voir 30.) pu constater une influence de l'aimantation sur la résistance spécifique, à laquelle cette constante p_2 est intimement liée. Or la modification des constantes optiques en question devrait se distinguer du phénomène de KERR (voir 62.) et du nouveau phénomène traité dans ce § en ce que l'effet ne changerait pas, comme ces phénomènes, de signe quand on renverse l'aimantation. Cet effet n'exercerait donc aucune influence sur les résultats des expériences, autant du moins que pour le calcul de ces résultats on emploie chaque fois la différence de deux lectures, l'une avec aimantation positive, l'autre avec aimantation négative.

62. Il reste une autre remarque à faire. L',,aimantation parallèle'' elle aussi doit produire une modification dans la différence de phase et l'azimut rétabli observés, simplement comme un autre effet du phénomène de KERR. En effet, dans le cas d'une aimantation parallèle, nous avons (voir 47. et 48.), avec la notation antérieurement adoptée, mais en représentant par φ et h non la différence de phase et l'azimut rétabli de la réflexion ordinaire, mais ces mêmes grandeurs dans le cas de l'aimantion parallèle,

$$e^{i\varphi}\, tg h = -\frac{a_p + b_p}{a_s + b_s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 104),$$

où, comme on sait, b_p et b_s renferment μ comme facteur. Or, comme ici

$$e^{i\varphi_0}\, tg h_0 = -\frac{a_p}{a_s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 105)$$

(φ_0 et h_0 sont les φ et h de 48.), on a ici

$$e^{i\varphi}\, tg h = e^{i\varphi_0} tg h_0 \left[1 + \frac{b_p\, a_s - b_s\, a_p}{a_p\, a_s}\right].$$

Posons maintenant

$$\frac{b_p\, a_s - b_s\, a_p}{a_p\, a_s} = E_1\, e^{i E_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 106);$$

nous devrons, dans le cas actuel, attendre dans la différence de phase et l'azimut rétabli apparents des modifications qui sont exprimées par:

$$h - h_0 = \tfrac{1}{2} \sin 2h_0 \,.\, E_1 \cos E_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 107),$$
$$\varphi - \varphi_0 = E_1 \sin E_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 108).$$

M. Zeeman [1]) rapporte qu'il n'a pu observer comme conséquence de l'aimantation (parallèle), et au moyen du compensateur de Babinet, de modification ni de l'azimut principal ni de l'angle d'incidence principal. L'auteur m'a dit que dans les expériences en question il n'a jamais comparé que les lectures avec aimantation positive à celles avec aimantation négative. Elles ne peuvent donc rien prouver relativement à l'existence d'un phénomène tel que celui mentionné au numéro précédent. Pour ce qui concerne au contraire l'effet dont il s'agit au présent alinéa, les mêmes expériences nous permettent de conclure qu'il est trop peu intense pour se manifester avec la méthode d'observation employée (voir pour une méthode plus sensible 67. et 68.).

63. Nous allons maintenant calculer les valeurs numériques des modifications que nous pouvons attendre dans la différence de phase et l'azimut rétabli, à la suite d'une aimantation perpendiculaire, en nous fondant sur les considérations qui précèdent et sur les résultats des expériences antérieures relatives au phénomène de Kerr.

Afin de pouvoir calculer $(h - h_0)$ et $(\varphi - \varphi_0)$ au moyen de 102) et 103), il nous faut déterminer d'abord D_1 et D_2. Or, suivant 80) et 83) l'on a

$$-2\,\mu\,\lambda^2 = \frac{\rho}{2\,AV}\, e^{i\left(\frac{1}{2}\pi + S\right)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 109),$$

de sorte qu'il suit de 101):

$$D_1\, e^{i D_2} = \frac{\rho}{2\,AV}\, e^{i\left(\frac{1}{2}\pi + S\right)} \frac{\sin 2\varphi_1}{\cos^2\varphi_1 - \lambda^2 + \lambda^4 \sin^2\varphi_1} \quad \ldots 110).$$

Posons en outre

$$\cos^2\varphi_1 - \lambda^2 + \lambda^4 \sin^2\varphi_1 = \nu^{-1} e^{-i\chi} \quad \ldots\ldots\ldots 111);$$

alors:

$$D_1 = \frac{\rho}{2\,AV}\, \nu \sin 2\varphi_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 112),$$

$$D_2 = \tfrac{1}{2}\pi + S + \chi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 113).$$

Les grandeurs ν et χ sont des fonctions de l'angle d'incidence φ_1 et peuvent être d'ailleurs complètement déduites des constantes optiques du métal. Quant à ρ et S, ce sont les constantes magnéto-optiques bien connues, que l'on peut déduire p. ex. des expériences relatives au phénomène de Kerr (voir 51. et 52.).

Nous tirons de 111), après avoir substitué λ suivant 80),

$$(\nu \sin 2\varphi)^{-2} = f_1 + f_2 \operatorname{cos\acute{e}c}^2\varphi_1 + f_3 \operatorname{s\acute{e}c}^2\varphi_1 + f_4 \operatorname{s\acute{e}c}^2\varphi_1 \operatorname{cos\acute{e}c}^2\varphi_1 \quad 114),$$

[1]) Zeeman. *Arch. Néerl.* 27, p. 273, 1894.

$$tg\,\chi = \frac{g_1 + g_2\, sin^2\, \varphi_1}{g_3 + g_4\, sin^2\, \varphi_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 115),$$

si nous posons:

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= -\tfrac{1}{4}\left(1 - 2\,\sigma^{-4}\cos 4\tau + \sigma^{-8}\right) \\ f_2 &= \tfrac{1}{4}\left(1 - 2\,\sigma^{-2}\cos 2\tau\right) \\ f_3 &= \tfrac{1}{4}\,\sigma^{-6}\left(\sigma^{-2} - 2\cos 2\tau\right) \\ f_4 &= \tfrac{1}{4}\,\sigma^{-4} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots 116),$$

$$\left.\begin{aligned} g_1 &= \sigma^{-2}\sin 2\tau \\ g_2 &= -\sigma^{-4}\sin 4\tau \\ g_3 &= \sigma^{-2}\cos 2\tau - 1 \\ g_4 &= -\sigma^{-4}\cos 4\tau + 1 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots 117).$$

64. D'après les observations de MM. Sissingh et Zeeman et de moi-même, nous avons maintenant à substituer, dans le cas des trois métaux magnétiques, à S et $\rho/2\varDelta V$, ainsi qu'à H et I, les valeurs rassemblées dans le tableau qui suit. Dans ce tableau les valeurs données pour S et $\rho/2\varDelta V$ ne se rapportent qu'à la valeur de l'aimantation et à la lumière employées dans les expériences, et H et I représentent (voir 48.) l'azimut et l'angle d'incidence principaux. De ces constantes on déduit, au moyen des formules 88) et 89), les valeurs des constantes σ et τ, que l'on trouve également dans le tableau.

Métal	Etat magnétique	Couleur	I	H	σ	τ	S	$\frac{10^3 \rho}{2\varDelta V}$	Expériences utilisées
Fe	Aimantation = 1400	jaune	76°30'.5	26°44'	4,02	51°52'	85°	1,5	Sissingh (équ.)
Co	" = 430	blanc	76°23'	29°31'	3,96	57°31'	49°,5	0,56	Zeeman (pol.)
Ni	Ind. magn. = 8000	jaune	75°16'	31°25'	3,61	61°9',5	36°,5	0,55	Wind, Zeeman (pol.)

Les valeurs des coëfficients f et g se déduisent des valeurs données de σ et τ au moyen de 116) et 117). Elles sont données dans le tableau suivant.

Métal	f_1	f_2	f_3	f_4	g_1	g_2	g_3	g_4
Fe	— 0,25170	0,25734	0,0000318	0,000957	0,0601	0,00177	— 1,0147	1,00340
Co	— 0,25131	0,26349	0,0000590	0,001016	0,0578	0,00312	— 1,0270	1,00261
Ni	— 0,25127	0,27051	0,0001294	0,001472	0,0648	0,00532	— 1,0110	1,00252

A l'aide de ces valeurs des constantes, nous tirons de 112) et 113), pour divers angles d'incidence, les valeurs données ci-après pour $-D_1\, sin\, D_2 \,.\, 10^5$ et $D_1 cos\, D_2 \,.\, 10^5$.

Valeurs de $-D_1 sin\, D_2 \,.\, 10^5$:

Métal	Angle d'incidence										
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	75°	80	85°	90°
Fe	0	7,7	16,6	28,1	45,9	78	151	345	515	605	394	0
Co	0	13,3	27,5	43,9	64,4	93	137	209	245	234	138	0
Ni	0	15,6	32,2	51,1	74,2	105	148	203	218	190	107	0

Valeurs de $D_1 cos\, D_2 \,.\, 10^5$:

Métal	Angle d'incidence										
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	75°	80°	85°	90°
Fe	0	51,5	106	167	241	334	458	581	546	330	80,9	0
Co	0	13,8	28,3	44,2	62,2	83,0	104	104	70,1	5,9	— 31,3	0
Ni	0	10,1	20,5	31,6	43,5	55,6	63,0	44,7	11,6	—30,1	— 39,2	0

Fig. 5.

Diminution de la différence de phase

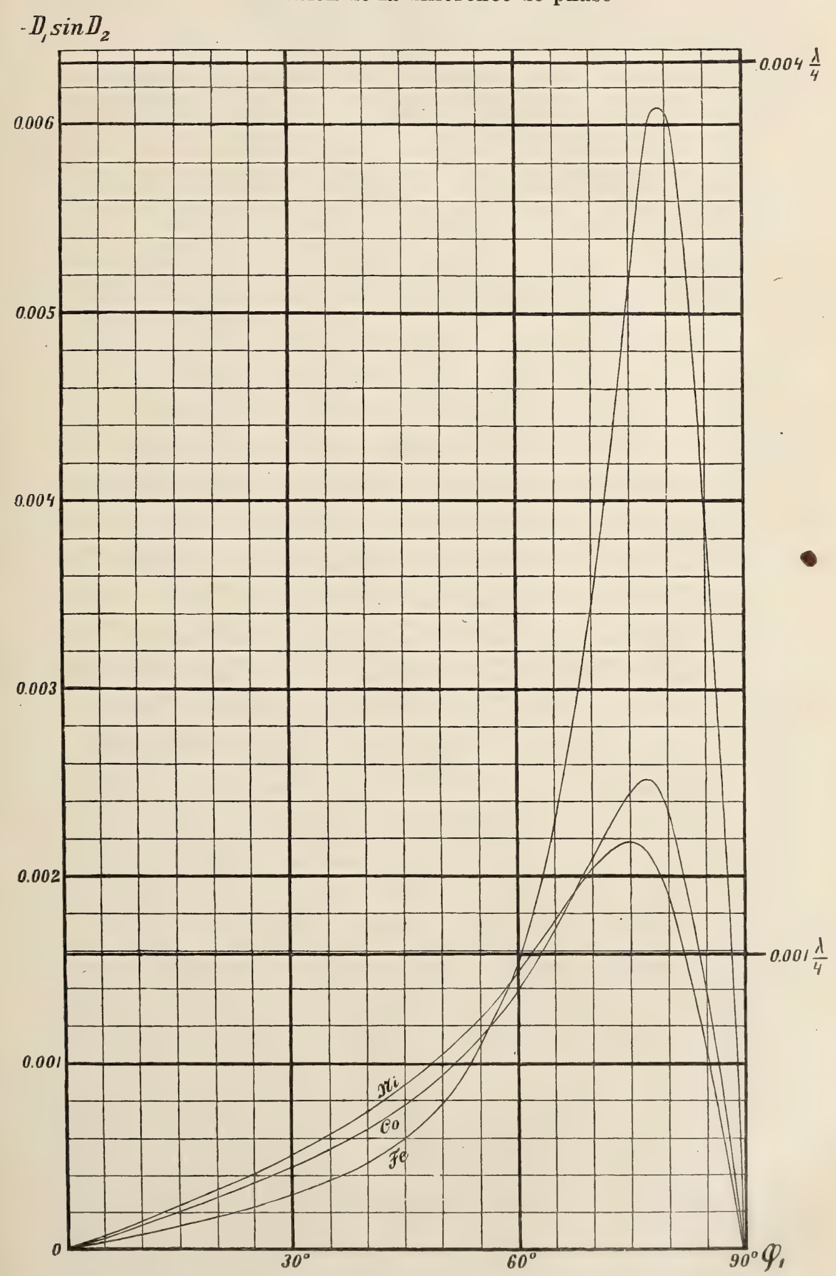
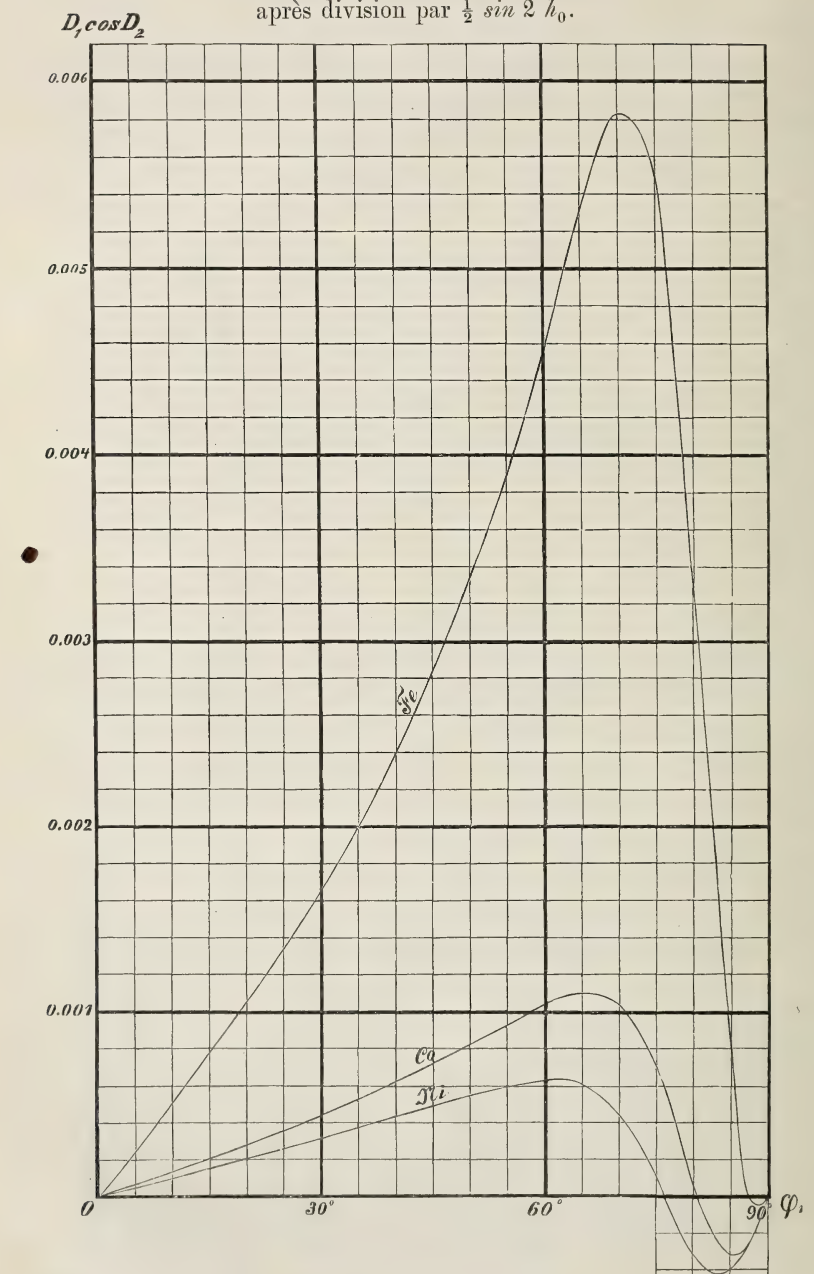


Fig. 6.

Augmentation de l'azimut rétabli
après division par $\frac{1}{2}$ *sin* 2 h_0.



65. Les figures 5 et 6 donnent les représentations graphiques des grandeurs — $D_1 \sin D_2$ et $D_1 \cos D_2$, exprimées en fonction de l'angle d'incidence. Les courbes ont été tracées au moyen des données des deux tableaux précédents. Elles donnent une idée générale des modifications que doivent subir la différence de phase et l'azimuth rétabli chez des trois métaux à la suite d'une aimantation perpendiculaire de l'intensité donnée.

Voici un tableau, dans lequel se trouvent rassemblées les valeurs extrêmes que ces modifications peuvent atteindre, telles qu'on les déduit des figs. 5 et 6.

Métal	*Diminution* maxima de la *différence de phase*			*Augmentation* maxima de *l'azimut rétabli*		
	Pour l'angle d'incidence:	Valeur		Pour l'angle d'incidence:	Valeur	
		en arc de cercle:	en 1/4 A:		en arc de cercle:	en min. [1]):
Fe	79°	0,00609	0,0039	71°	0,00582 . $\frac{1}{2} \sin 2h_0$	8,3
Co	77°	255	16	66°	109 „	1,70
Ni	75°	218	14	62°	064 „	1,03

66. L'azimut rétabli et la différence de phase se mesurent d'ordinaire au moyen d'un polariseur, placé sous un azimut de 45° sur le trajet des rayons incidents, et combiné avec un compensateur (de Babinet) et un analyseur, placés sur le trajet des rayons réfléchis. Telle est la méthode p. ex., au moyen de laquelle M. Sissingh [2]) a exécuté un grand nombre de mesures exactes relatives à la polarisation elliptique, après avoir perfectionné le compensateur sous plusieurs rapports et rendu cet instrument propre à des observations très précises. D'après M. Sissingh [3]) les appareils employés par lui permettraient de déterminer la différence de phase à 0,005 × 1/4 A près, et l'azimut rétabli à environ 0°,1 près.

Le fait qu'on ne pourrait pousser plus loin l'exactitude des mesures relatives à ces grandeurs ne tient pas entièrement, pour ce qui concerne

---

[1]) Au moyen des formules aux numéros 47 et 48, on déduit que, pour les métaux *Fe*, *Co*, *Ni* et pour des angles d'incidence de 71°, 66°, 62° respectivement, l'azimut rétabli aura une valeur de 28° 10′, 32° 36′, 34° 52 respectivement.

[2]) Sissingh, Thèse Leyde, 1885.

[3]) Id. l. c., p. 70.

la différence de phase, au peu de précision des lectures, mais en partie aussi aux imperfections qui persistent malgré tout dans les appareils. Aussi les observations que j'ai faites moi-même, au moyen du compensateur et des autres appareils du laboratoire de Leyde [1]), m'ont appris que dans la plupart des cas l'erreur moyenne *d'une seule lecture* de compensateur n'est pas supérieure à 0,003 $\times$ $^1/_4$ $\varDelta$, et qu'il n'est pas difficile en multipliant le nombre des lectures de pousser le degré d'exactitude pour chaque moyenne jusque bien au-delà de cette valeur, p. ex. jusqu'à 0,001 $\times$ $^1/_4$ $\varDelta$. Il résulte de ceci qu'il faudrait certainement, avec la méthode d'observation ordinaire, voir se produire les effets maxima de l'aimantation perpendiculaire ci-dessus signalés, pour ce qui concerne tout au moins la différence de phase. Quant à l'azimut rétabli, on ne pourra guère le dériver plus exactement qu' à 0°,1 près d'une série même assez grande de lectures d'analyseur, si l'on fait usage de la méthode ordinaire. Dès lors on pourra tout au plus espérer de découvrir dans le cas du fer la modification maxima signalée, que l'aimantation perpendiculaire apporte dans l'azimut rétabli, sans qu'on puisse en venir à des mesures exactes sur cette modification. Dans le cas du cobalt et du nickel elle échappera certainement tout à fait, à moins qu'on n'adopte une méthode d'observation plus sensible.

67. Or il est aisé d'indiquer une méthode d'observation, dans laquelle on emploie comme repère la bande obscure de LIPPICH [2]), qui dans les rotations au zéro et au minimum, quand il s'agissait de mesurer le phénomène de KERR, a rendu de si nombreux et signalés services et qui sans doute pourra en faire autant pour le nouveau phénomène que nous avons dérivé de la théorie. Il suffira de mettre à la place du compensateur une plaque biréfringente à quart d'onde, telle qu'en a employée M. ZEEMAN [3]) dans ses dernières observations sur le phénomène de KERR. Cette plaque sera placée sur le trajet des rayons réfléchis ou incidents, et on la fera servir à supprimer (totalement ou en grande partie) la différence de phase, qui se produit dans la réflexion entre les composantes lumineuses, polarisées || et $\perp$ au plan d'incidence.

Si en effet nous appelons position principale de la plaque une position

---

[1]) WIND. *Versl. K. A. v. W.* Amst. 2, p. 116, 1894.

[2]) SISSINGH. *Archiv. Néerl.* 27, p. 190, 1893; voir aussi ZEEMAN. *Arch. Néerl.* 27, p. 301, 1894.

[3]) ZEEMAN. *Versl. K. A. v. W.* Amst. 3, p. 221, 1895.

telle que les deux directions principales de la plaque soient respectivement || et ⊥ au plan d'incidence, la plaque supprimera (dans la lumière réfléchie) une différence de phase (φ — ψ) entre les deux composantes, si on la fait tourner, autour de sa normale (la direction du rayon lumineux) et dans un certain sens, en partant de l'une des positions principales, d'un angle α tel que l'on ait:

$$tg\ 2\alpha = \frac{2\,a\,b}{b^2 - a^2}\, cos\,(\varphi - \psi) \ldots\ldots\ldots\ldots 118).$$

Dans cette équation a et b représentent les amplitudes des composantes, dont les phases sont représentées respectivement par φ et ψ.

Une plaque pareille pourra donc être employée au lieu du compensateur, et lui sera préférable, si elle est taillée avec un soin suffisant pour que la netteté de la bande de Lippich permette de s'en servir dans les lectures.

68. Pour étudier le phénomène sous une incidence donnée, on met d'abord le polariseur (respectivement l'analyseur) dans une position quelconque, p. ex. sous un azimut de 45°, et l'on cherche telles positions de la plaque et de l'analyseur (respectivement du polariseur) qu'il y ait obscurité parfaite au centre du champ de la lunette. L'aimantation du miroir viendra alors rendre cette extinction moins complète (ce qui tient à ce qu'elle fera subir à la bande de Lippich, qui d'abord se trouvait au milieu du champ, un certain déplacement et la rendra en même temps moins sombre) à la suite des modifications de la différence de phase et du rapport des amplitudes de la réflexion. Or il est évident que l'on pourra effectuer par trois voies différentes une couple de lectures d'où ces deux modifications se laissent déduire.

a. On mesure la rotation de l'analyseur, requise pour réduire à un minimum la clarté du centre du champ (c.-à-d. pour replacer au centre la bande de Lippich). Puis on répète cette observation en faisant changer de rôle le polariseur et l'analyseur. Des deux *rotations au minimum* qu'on aura de cette manière mesurées, il y a moyen de déduire les valeurs cherchées de (h—h_0) et de (m—m_0).

b. On mesure les rotations simultanées qu'il faut faire exécuter à la plaque et à l'analyseur pour obtenir de nouveau l'extinction *complète*. Ces *rotations à zéro de l'analyseur* sont également deux grandeurs d'observation, dont on pourra déduire les valeurs cherchées. On pourra

tout aussi bien se servir dans le même but des *rotations à zéro du polariseur* en faisant changer de rôle le polariseur et l'analyseur.

c. On mesure les rotations de l'analyseur (ou du polariseur) et la modification de l'angle d'incidence, nécessaires simultanément pour rétablir l'extinction complète. Cette méthode offrira probablement de trop grandes difficultés, quand on ne dispose pas d'un spectromètre, dont la lunette soit reliée à la tablette portant le miroir de telle sorte qu'elle soit entraînée dans le mouvement de celle-ci autour de l'axe du spectromètre, mais tout en décrivant des angles plus grands du double.

Il serait hautement désirable qu'il fût institué des recherches expérimentales pour étudier l'influence de l'aimantation perpendiculaire, puisque nous y trouverions un critérium propre à décider si les hypothèses, qui servent de base à la théorie entière, sont oui ou non fondées [1]).

---

§ 11. Rotation magnétique du plan de polarisation dans les corps diélectriques.

69. Nous avons déjà fait observer, à la fin du n°. 40, que chez les corps diélectriques la différence de la vitesse de propagation entre les faisceaux polarisés circulairement à droite et à gauche, qui prend naissance sous l'influence de l'aimantation, est la cause de la rotation magnétique du plan de polarisation.

Chez les métaux qui offrent le phénomène de Kerr, il faut également, d'après la théorie, qu'il y ait rotation magnétique du plan de polarisation. Cette rotation a été en effet démontrée par les expériences de Kundt et d'autres physiciens.

L'influence de l'aimantation sur la lumière transmise dans le cas des couches minces de métal peut être déduite de notre théorie générale; sa grandeur pourra être exprimée en fonction des constantes magnéto-optiques, qui de leur côté nous sont connues grâce au phénomène de Kerr. Il y aurait moyen de prévoir ainsi les valeurs numériques des modifications que subira la lumière transmise. La comparaison des résultats de pareils calculs à des observations directes serait un moyen précieux de contrôler l'exactitude de la théorie. Je me propose de m'occu-

[1]) Voir 105.

per sous peu de cette étude. Elle est rendue un peu plus compliquée par les modifications que subit la lumière aux surfaces limites de la couche métallique.

Cette dernière complication n'entre pas en jeu chez les corps diélectriques. En effet, dans ces corps la rotation magnétique du plan de polarisation est plusieurs fois plus faible que dans les métaux, de sorte que la constante magnéto-optique (la constante de HALL, réelle ici) aura certainement une valeur si faible dans ces corps que, dans la réflexion ou la réfraction, il n'y aura pas d'influence sensible exercée par l'aimantation (voir la note [1]) p. 186). Par conséquent il sera très aisé, dans le cas d'un corps diélectrique, d'exprimer en fonction de la constante magnéto-optique ou de HALL la rotation magnétique du plan de polarisation.

Nous avons en effet pour un corps diélectrique (voir 39):

$$R = (1 \pm \mu_2 \cos \varphi_0)\, R_0 \ldots\ldots\ldots\ldots 119),$$

où φ_0 est l'angle que fait la direction de propagation avec l'axe des z, angle que l'on mesure à partir de la partie positive de l'axe des z, vers celle de l'axe des x.

Il est facile de s'assurer qu'au signe supérieur correspond un rayon polarisé à droite, et à l'autre signe un rayon polarisé à gauche. D'autre part R représente la réciproque de la vitesse de propagation dans le milieu considéré, celui-ci étant aimanté. Nous pouvons donc déduire de 119) pour la vitesse de propagation des deux rayons polarisés circulairement dans le milieu diélectrique aimanté:

$$V_R = \frac{1}{R_0}(1 - \mu_2 \cos \varphi_0),$$

$$V_L = \frac{1}{R_0}(1 + \mu_2 \cos \varphi_0).$$

Il en résulte qu'un rayon polarisé dans un plan subira sur chaque unité de longueur une rotation du plan de polarisation vers la droite, qu'on pourra représenter par

$$\Omega = \frac{R_0}{T} \mu_2 \cos \varphi_0 \,.\, 360^\circ.$$

Cette équation peut être mise sous la forme

$$\Omega = -\frac{n_0^3}{\Lambda^2} \cdot \frac{q}{V} \cdot N \cos \varphi_0 \cdot 5400' \ldots\ldots\ldots 120)$$[1].

si l'on représente par n_0 l'indice de réfraction ordinaire du milieu, par V la vitesse de la lumière et par Λ la longueur d'onde dans l'air, et si l'on se rappelle que

$$\mu_2 = \frac{\mu}{i} = -\tfrac{1}{2} i p_2 q N = -\tfrac{1}{2} i \frac{R_0^2}{4\pi} \cdot -\frac{2\pi i}{T} \cdot q N = -\frac{n_0^2}{4 T V^2} \cdot q N,$$

70. De la formule 120) pour la rotation magnétique, où l'intensité et la direction de la force magnétique entrent de la manière connue, on tire, pour la constante de VERDET [2]), exprimée en minutes

$$\omega = \frac{n_0^3}{\Lambda^2} \cdot \frac{q}{V} \cdot 5400 \ldots\ldots\ldots 121).$$

Voici donc l'équation qui exprime la constante de VERDET en fonction de la constante de HALL q. Faisons abstraction de la dispersion de la constante de HALL, et posons approximativement $n_0 = a + b/\Lambda^2$, a et b étant des constantes telles, que b/Λ^2 soit de petite valeur en comparaison de a. Nous voyons alors que sensiblement la constante de VERDET, et par conséquent la rotation magnétique, doivent varier en raison inverse du carré de la longueur d'onde, si pour une intensité et une direction d'aimantation déterminées les observations sont faites avec de la lumière de différentes couleurs. Ce résultat concorde avec les expériences de VERDET (voir MAXWELL, El. a. Magn., 3[d] ed. II, p. 466).

71. Proposons-nous de déterminer q pour une substance déterminée, le sulfure de carbone, en nous basant sur des données connues relatives

---

[1]) Le rapport des amplitudes de la composante magnéto-optique relativement à la composante ordinaire dans la lumière réfléchie est d'après l'équ. 90) une grandeur de l'ordre de $\rho/\Lambda V$; c'est-à-dire, pour des corps diélectriques, de l'ordre de $qN/\Lambda V$. D'autre part il résulte de l'équ. 120) que la rotation de FARADAY du plan de polarisation sur un trajet égal à Λ est pour ces mêmes corps également de l'orde de $qN/\Lambda V$. D'où il suit que le phénomène de KERR ne pourrait être d'une intensité appréciable que si la rotation de FARADAY était déjà sensible le long d'un trajet Λ. Comme ceci n'est le cas pour aucun corps diélectrique, l'observation faite en tête de la p. 185 se trouve complètement justifiée.

[2]) La constante de VERDET est prise positivement quand la rotation du plan de polarisation se fait dans le sens du courant d'aimantation.

à la rotation magnétique du plan de polarisation. A cet effet, faisons dans 121):

$$n_0 = 1{,}63,\ \Lambda = 589.\ 10^{-7},\ V = 3.10^{10},\ \omega = 0{,}043;$$

nous trouvons que

$$q = 1{,}92\ .\ 10^{-4}.$$

Dans un champ magnétique où $N = 10000$, la constante ρ ou qN prendrait donc, pour le sulfure de carbone, une valeur

$$\rho = 1{,}92,$$

valeur très petite en comparaison des valeurs de ρ (voir 52.), que pour les métaux magnétiques l'on peut déduire des observations sur le phénomène de Kerr.

---

§ 12. Théorie de M. Drude. [1])

72. Une des objections principales opposées par M. Drude à la théorie de M. Lorentz consistait en ce que celle-ci n'est pas d'accord avec les observations. La modification que nous avons apportée à cette théorie en la mettant d'accord avec les expériences a levé cette difficulté.

De son côté M. Drude a prétendu donner dans sa théorie un système d'équations qui rendît compte jusque dans les détails des phénomènes magnéto-optiques. Et réellement il a semblé au début [2]) que M. Drude n'avait guère exagéré la valeur de son système. Mais bientôt de nouvelles observations, faites sur le cobalt et le nickel, montrèrent [3]) que la théorie de M. Drude ne pouvait, pas plus que les autres, répondre à ce qu'on en attendait, aussi longtemps qu'il n'y était introduit qu'une seule constante (réelle) pour caractériser les phénomènes magnéto-optiques. L'auteur lui-même n'est plus bien loin aujourd'hui [4]) de reconnaître que son système ne sera devenu complètement valable qu'autant qu'on y ait remplacé la constante unique en question par deux constantes. Mais

---

[1]) Drude. *Wied. Ann.* 46, p. 353, 1892.

[2]) Drude. l. c., p. 422.

[3]) Zeeman. *Arch. Néerl.* 27, p. 296. *Versl. K. A. v. W. Amst.* 2, pp. 82 et 175, 1894.

Wind. *Versl. K. A. v. W.* Amst. 2, p. 116, 1894.

[4]) Drude. *Wied. Ann.* 52, p. 496, 1894.

alors le système ne serait plus supérieur en simplicité aux autres systèmes qu'il y aurait moyen de tirer des théories antérieures, complétées et mises en harmonie avec les observations. Cependant c'était précisément cette supériorité qui principalement avait conduit M. DRUDE à préférer [1]), à un point de vue théorique, son système à tout autre.

73. D'ailleurs M. DRUDE mentionne une autre raison importante, qui lui avait fait préférer son explication aux explications anciennes. Cette raison résiderait dans une différence essentielle de la manière de comprendre les phénomènes.

Afin de pouvoir comparer plus immédiatement le système des équations fondamentales qui servent de base à la théorie de M. LORENTZ (dans sa nouvelle forme) au système de la théorie de M. DRUDE, nous éliminerons le vecteur $\mathfrak{C}$ de nos équations A), B) et C). Notre système est par là réduit à celui-ci:

$$\left. \begin{array}{l} Rot\, \mathfrak{F} = -\dot{\mathfrak{H}} \\ Rot\, \mathfrak{H} = 4\pi \{ p\, \mathfrak{F} + p^2 q\, [\mathfrak{N}.\mathfrak{F}] \} \end{array} \right\} \ldots\ldots\ldots\ldots 122).$$

On voit que notre théorie peut être envisagée comme reposant sur l'addition d'un terme à la seconde de ces équations vectorielles:

$$\left. \begin{array}{l} Rot\, \mathfrak{F} = -\dot{\mathfrak{H}} \\ Rot\, \mathfrak{H} = 4\pi\, p\, \mathfrak{F} \end{array} \right\} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 123),$$

qui au fond ne sont autre chose que les équations ordinaires de MAXWELL. Or d'après M. DRUDE [2]) il ne serait pas licite, pour expliquer l'influence de l'aimantation, d'apporter une modification à la *deuxième* des équations 123) et de laisser la première intacte; il serait d'après lui bien mieux justifié de changer la *première* équation en y ajoutant des termes nouveaux. L'auteur fonde cette remarque sur la considération [3]), que cette dernière équation est intimement liée à la formule qui exprime l'énergie électromagnétique en fonction de la force magnétique, et que l'aimantation du milieu rend nécessaire, suivant MAXWELL, l'addition de termes nouveaux à l'expression de cette énergie.

Il ne faut cependant pas nécessairement qu'il y ait ici une différence très importante d'avec notre manière de voir. C'est ce qui devient immédiatement évident quand on se rappelle ce qui a été dit au numéro 33.

---

[1]) DRUDE. *Wien. Ann.* 46, p. 374, 1892.

[2]) DRUDE. l. c., p. 376.

[3]) DRUDE. l. c., p. 377.

Dans le cas de la force magnétique $\mathfrak{N}$ une certaine force $\mathfrak{E}$, agissant sur l'électricité, va jouer un rôle. Nous faisons correspondre à cette force, dans notre représentation du mécanisme, un système x relié d'une manière quelconque à l'électricité E. Nous pouvons d'abord nous figurer ce système x comme indépendant du système x_1, que nous considérons comme porteur de l'énergie électromagnétique. Nous envisageons alors la force $\mathfrak{E}$ comme une force électromotrice, et c'est toujours la force électrique complète qui est représentée par $\mathfrak{F}$, dans l'équation 122) comme dans les autres. Il se peut au contraire que nous préférions — ce qui en effet serait plus directement d'accord avec les idées de MAXWELL — nous représenter que l'action de ce système x (admis en faveur du vecteur $\mathfrak{E}$) ne signifie qu'une modification dans l'action de l'ancien système x_1 sur l'électricité. En d'autres termes, le nouveau système x pourrait à proprement parler faire partie du système x_1, ou même lui être complètement identique; seulement ce n'est qu'au moment de l'aimantation que la nouvelle action du système x_1 sur la substance E entrerait en jeu. Nous nous voyons alors conduit à ranger ce $\mathfrak{E}$ dans la force électrique, d'après la représentation que nous nous sommes formée de ce vecteur, c.-à-d. de supposer cette force constituée des vecteurs $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{E}$ réunis. Il est alors recommandable d'introduire pour la force électrique un autre symbole (voir 33.): $\mathfrak{F}_D$ et d'écrire:

$$\mathfrak{F}_D = \mathfrak{F} + p\,q\,[\mathfrak{N}.\mathfrak{F}] \ldots\ldots\ldots 124).$$

Nos équations 122) deviennent alors

$$\left.\begin{aligned} Rot\,\{\mathfrak{F}_D - p\,q\,[\mathfrak{N}.\mathfrak{F}_D]\} &= -\dot{\mathfrak{H}} \\ Rot\,\mathfrak{H} &= 4\,\pi\,p\,\mathfrak{F}_D \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots 125).$$

et notre système d'equations fondamentales prend déjà entièrement la forme désirée par M. DRUDE.

Il va de soi qu'il ne peut aucunement être question d'une différence dans la conception, si nous nous abstenons soigneusement dès le début de quelque représentation relative au mécanisme de l'influence de la force magnétique $\mathfrak{N}$, si de plus nous considérons l'équation B) comme définition du vecteur $\mathfrak{F}$, dans le champ magnétique aussi bien qu'ailleurs, et si enfin nous envisageons C) comme simple hypothèse (voir les premières lignes du numéro 33).

Il est très facile enfin de faire passer entièrement dans le système de M. DRUDE [1]) les équations 125), si nous posons

[1]) DRUDE. l. c., p. 377, équations 53).

$$p\,q\,\mathfrak{N} = \mathfrak{b}\,\mathfrak{d} \qquad \ldots\ldots\ldots 127),$$

représentant par $\mathfrak{b}$ un vecteur dont les composantes soient b_1, b_2, b_3 [1]), et si nous substituons ensuite:

$$p = p_1 + p_2\,\mathfrak{d} \qquad \ldots\ldots\ldots 127),$$

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= A^2\,\lambda \\ p_2 &= A^2\,\varepsilon \end{aligned}\right\} \qquad \ldots\ldots\ldots 128).$$

En effet, nous n'aurons alors qu'à identifier notre vecteur $\mathfrak{F}_D$, que rien n'empêche d'être mis à la place des $\mathfrak{F}$ dans les équations 123), au vecteur $(X,\ Y,\ Z)$ dans la théorie de M. Drude, et à nous rappeler (voir 9.) qu'un vecteur, multiplié par le facteur $\mathfrak{d}$, tient lieu de la dérivée de ce vecteur par rapport au temps. [2])

En même temps notre condition limite VI) se transformera dans les conditions limites correspondantes [3]) de M. Drude.

74. Remarquons encore ici que la forme des équations, que M. Drude donne comme celles de Maxwell, est un peu moins générale que celle des nôtres (123)). En effet elles sous-entendent que le courant total se compose de deux parties, un courant de conduction et un „displacement-current", dont l'un et l'autre suivent séparément les lois ordinaires. C'est cette supposition particulière qui rend nécessaire la substitution 127) pour transformer nos équations fondamentales en celles de M. Drude. Elle n'est pas faite dans notre théorie.

75. La théorie de M. Drude dans sa forme primitive suppose que b (le tenseur de $\mathfrak{b}$ ci-dessus) est réel. Cette supposition est équivalente (équ. 126)) à celle que le produit pqN ou $2\,\mu$ de notre théorie serait imaginaire. Mis en rapport avec l'équ. 83), ceci signifie que, si k représente un nombre entier, on aurait:

$$2\,\tau + \tfrac{1}{2}\,\pi + S = (k + \tfrac{1}{2})\pi \qquad \ldots\ldots\ldots 129).$$

En attribuant à S une valeur comprise entre 0 et π on en déduirait:

$$S = \pi - 2\,\tau \qquad \ldots\ldots\ldots 130)\ [4]).$$

---

[1]) Voir Drude. l. c., p. 381, équations 60).

[2]) En comparant notre système à celui de M. Drude, nous devons encore nous rappeler que notre vecteur $\mathfrak{F}_D$ est supposé exprimé en unités électromagnétiques, le vecteur $(X,\ Y,\ Z)$ de M. Drude au contraire en unités électrostatiques. On voit d'ailleurs par le signe des équations 53) de M. Drude que cet auteur prend la force magnétique comme positive dans un sens qui n'est pas habituel.

[3]) Drude. l. c., p. 379, équations 58).

[4]) M. Goldhammer a été conduit à une conclusion tout à fait équivalente (*Wied. Ann.* 46, p. 347) en comparant la théorie de M. Drude à la sienne.

L'argument de la constante de Hall devrait donc, dans notre théorie, dépendre entièrement des constantes optiques ordinaires. Il faudrait avoir trouvé, pour chaque métal, une valeur telle de la phase de SISSINGH qu'elle satisfasse à 130). Pour le fer la phase de SISSINGH ne diffère en effet pas beaucoup de celle qui satisferait à 130); mais la différence est déjà bien plus grande pour le cobalt, et même de plus de 20° pour le nickel. Aussi [1]) M. DRUDE penche-t-il déjà vers la conviction que dans sa théorie la constante b doit être remplacée par une constante complexe, ou du moins que son système d'équation fondamentales doit être complété par une modification équivalente.

---

§ 13. THÉORIE DE M. GOLDHAMMER [2]).

76. Les équations [3]), que M. GOLDHAMMER fait servir, en guise d'hypothèse, de base à sa théorie, se laissent également déduire de l'équation qui exprime notre hypothèse fondamentale, l'équation C).

Nous tirons en effet de C):

$$\mathfrak{F} = \frac{\delta}{p}\,\mathfrak{E} - q\,[\mathfrak{N}.\dot{\mathfrak{E}}] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\; 131).$$

Posons, dans cette équation,

$$\frac{\delta}{p} = \frac{4\,\pi}{D + i\,\dfrac{2\,\pi}{k}}$$

et puis encore

$$q\,\mathfrak{N} = p\,\mathfrak{J}\,e^{-i\,\delta} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 132),$$

ce qui, comme nous avons autrefois mis $\rho\,e^{i\,S}$ pour $q\,N$, revient à poser

$$\rho = p\,I, \qquad S = -\,\delta \ldots\ldots\ldots\ldots 133);$$

alors l'équation 131) devient identique aux trois équations fondamentales [4]) de M. GOLDHAMMER, eu égard aux expressions que cet auteur donne plus loin [5]) pour les constantes μ_1, μ_2 et μ_3).

---

[1]) DRUDE. *Wied. Ann.* 52, p. 496; *Physik des Aethers*, p. 587, 1894.

[2]) GOLDHAMMER. *Wied. Ann.* 46, p. 71, 1892.

[3]) „ l. c., p. 76, équ. 12).

[4]) „ l. c., p. 76, équ. 12).

[5]) „ l. c., p. 76, équ. 14).

Aussi les résultats que M. GOLDHAMMER déduit de sa théorie ne diffèrent-ils de ceux obtenus par la théorie originale de M. LORENTZ que par l'introduction [1]) de la constante — δ. Celle-ci est introduite comme argument de la constante magnéto-optique μ, complexe aussi chez M. GOLDHAMMER, et devient l'expression de la phase de SISSINGH, tout comme le veut la substitution 133).

77. Le système d'équations fondamentales de la théorie de M. GOLDHAMMER peut dès lors être considéré formellement comme à peu près identique à celui qui est exposé dans cette étude.

M. GOLDHAMMER nie cependant [2]) qu'il y ait un rapport direct entre les phénomènes de HALL et de KERR. C'est qu'il ne tient pas suffisamment compte de ce que l'on ne doit nullement écarter à priori la possibilité que la constante de HALL dépende, d'une manière très particulière, de la période, quand on a des courants alternatifs de grande et de très grande fréquence.

Nous devons encore faire observer que la même hypothèse particulière par laquelle entre autres la théorie de M. DRUDE diffère de la nôtre et qui est relative à la composition du courant total de deux parties, le courant de conduction et le courant de déplacement (voir 74), a été également faite par M. GOLDHAMMER.

---

§ 14. APPLICATION D'UN PRINCIPE DE SYMÉTRIE À LA RÉFLEXION PAR UN MÉTAL, AIMANTÉ OU NON.

78. Grâce à une hypothèse partiellement fondée sur l'expérience, nous sommes arrivés à une théorie des phénomènes magnéto-optiques, suffisamment d'accord avec les observations faites jusqu'ici. Il n'est pas sans intérêt à présent d'indiquer comment nous aurions déjà pu arriver à une partie de nos résultats par une voie indépendante de toute hypothèse déterminée.

79. Figurons-nous que le mouvement lumineux soit caractérisé par le vecteur $\mathfrak{E}$ et indentions d'après AMPÈRE la force magnétique avec l'effet d'une rotation (cachée) d'électricité. Il y a alors moyen d'arri-

[1]) GOLDHAMMER, l. c., p. 88.
[2]) „ l. c., p. 96.

ver, en partant du principe suivant [1]), à quelques théorèmes relatifs à la réflexion de la lumière par un miroir, aimanté ou non.

Prenons un système qui puisse être envisagé comme sa propre image spéculaire par rapport à un plan V — tant pour ce qui concerne la position des points materiels dont le système se compose, que quant à leur nature physique et aux lois qui régissent leurs actions réciproques. A chaque état de mouvement, possible dans le système, correspond alors un autre mouvement possible qui est l'image spéculaire du précédent par rapport au plan V.

80. Considérons une portion d'un miroir métallique, autour d'un certain point O de ce miroir; plaçons en O l'origine de notre système de coordonnées, et dirigeons l'axe des z dans le sens de la normale, du côté du métal. Considérons de plus des rayons lumineux, venant frapper le miroir en O et ayant le plan xz comme plan d'incidence; considérons encore les rayons qui en naissent par réflexion. Quand nous parlons de phase et d'amplitude de rayons pareils, nous entendons par là la phase et l'amplitude du vecteur $\mathfrak{E}$ dans le voisinage immédiat de la surface réfléchissante. Nous considérons une portion telle du miroir qu'elle puisse être supposée, avec la couche immédiatement adjacente du diélectrique, comme symétrique par rapport au plan xz et aussi au plan yz.

Un raisonnement bien simple nous conduit alors à établir certaines thèses relatives à la nature des rayons lumineux, qui prennent naissance par réflexion de lumière incidente polarisée linéairement. Si en effet nous distinguons comme *premier cas* celui où dans la lumière incidente le vecteur $\mathfrak{E}$ est dirigé || au plan d'incidence (polarisation ⊥ au plan d'incidence), et comme *deuxième cas* celui où le même vecteur est ⊥ au plan d'incidence (polarisation || au plan d'incidence), nous pouvons énoncer les théorèmes suivants.

I. Si $\mathfrak{N} = 0$, c'est-à-dire s'il n'y a pas de force magnétique extérieure, il n'apparaît pas, dans le premier cas, de composante dans la lumière réfléchie, pour laquelle le vecteur $\mathfrak{E}$ soit dirigé ⊥ au plan d'incidence; dans le deuxième cas, il n'apparaît pas de composante, pour laquelle ce vecteur soit dirigé || à ce plan.

Imaginons un instant qu'il y eût réellement une composante pareille dans la lumière réfléchie. Il n'y aurait alors, dans le premier cas,

[1]) Voir LORENTZ, *Arch. Néerl.* 19, § 4, 1884.

aucune différence entre l'image (spéculaire par rapport au plan d'incidence) de l'état de mouvement tout entier d'une part et cet état lui-même d'autre part, pour ce qui concerne le rayon incident et aussi pour ce qui concerne la composante du rayon réfléchi polarisée dé la manière correspondante. Par contre, pour ce qui concerne la composante du rayon réfléchi, polarisée perpendiculairement à l'autre, il y aurait entre les deux états de mouvement une différence de phase π. Dans le deuxième cas, il y aurait une pareille différence de phase pour ce qui concerne le rayon incident et la composante semblablement polarisée de la lumière réfléchie, mais non pour ce qui concerne l'autre composante. Je conclus de l'absurdité de ces conséquences que la deuxième composante en question de la lumière réfléchie doit avoir l'amplitude zéro, c'est-à-dire ne saurait exister.

II. S'il y a une force magnétique extérieure $\mathfrak{N}$ dirigée $\perp$ au plan d'incidence, la lumière réfléchie ne peut offrir, dans le premier cas, de composante où le vecteur $\mathfrak{E}$ soit dirigé $\perp$ au plan d'incidence. Dans le deuxième cas il ne peut y avoir de composante, où ce vecteur soit $\parallel$ au plan d'incidence.

La preuve du théorème I s'applique ici littéralement, puisque l'état magnétique demeure inaltéré quand on passe de l'état de mouvement total lui-même à son image.

III. Si $\mathfrak{N}$ est $\parallel$ à l'axe des z (aim. polaire) ou $\parallel$ à l'axe des x (aim. équatoriale), l'aimantation ne peut modifier celle d'entre les composantes de la lumière réfléchie, qui est polarisée de la même manière que la lumière incidente.

On pourrait, en effet, toujours envisager une modification éventuelle de la composante lumineuse comme résultant de l'apparition d'une nouvelle composante polarisée dans le même plan. Mais cette composante magnétique devrait subir, l'amplitude restant invariable, une modification de phase π, si l'aimantation était renversée et que la lumière incidente restât invariable. Elle subirait une nouvelle modification de phase π, et n'aurait donc pas en somme changé si, en même temps que l'aimantation était renversée, la lumière incidente subissait une modification de phase π. Or si nous supposons que la composante magnétique existe et que nous passons, pour voir ce que donne notre principe de symétrie, de l'état de mouvement lui-même à son image, nous voyons, dans le premier cas, simplement l'aimantation se renverser, sans plus; dans le deuxième cas d'autre part nous voyons apparaître, outre le renversement de l'aimantation, une modification de phase π dans toutes les composantes lumineuses considérées, y compris la composante magné-

tique supposée. Dans les deux cas l'application de notre principe de symétrie conduirait donc à une absurdité, à moins que l'amplitude de la composante magnétique, d'abord admise, ne fût nulle.

82. Le théorème III nous dit qu'il y a déjà quelque chose à déduire du principe de symétrie en question, savoir que la composante ordinaire de la lumière réfléchie ne subira pas de modification à la suite d'une aimantation „parallèle", en d'autre termes que, dans le cas d'un miroir aimanté considéré au § 7, a_p et a_s (voir 47.) doivent avoir exactement les mêmes valeurs que si l'aimantation n'existait pas.

Le théorème II est d'accord avec le résultat négatif que l'observation a fourni jusqu'ici relativement à l'influence éventuelle d'une aimantation $\perp$ au plan d'incidence (voir 56.). Mais le principe de symétrie n'exclut aucunement l'influence d'une aimantation pareille sur la composante de la lumière réfléchie, polarisée de la même manière que la lumière incidente. Pareille influence n'est pas non plus exclue par la considération de l'image spéculaire du système entier par rapport au plan yz et au plan xy. (Le principe demande à être énoncé d'une manière légèrement différente pour les besoins de cette dernière application, comme on s'en apercevra sans peine). Enfin l'influence dont il s'agit n'est pas davantage exclue par l'application du principe de la réciprocité (voir le § suivant) à ce cas. Ce principe ne donne d'ailleurs, pour ce cas particulier, que ce qu'apprend déjà l'image par rapport au plan yz.

Or, on pourrait toujours envisager pareille influence comme une modification de la différence de phase et de l'azimut rétabli ou d'un des deux. Dans un précédent §, qui doit d'ailleurs son origine aux réflexions ici consignées, nous avons déjà établi (§ 10) l'influence que, d'après notre théorie, l'aimantation perpendiculaire doit exercer sur la différence de phase et l'azimut rétabli dans le rayon réfléchi.

---

§ 15. Application du principe de réciprocité.

83. Nous énoncerons un quatrième théorème, en nous autorisant du *principe de la réciprocité*. Ce principe, appliqué dans la forme ordinaire au mouvement lumineux, peut s'exprimer comme suit.

Supposons que dans une portion limitée de l'espace soit possible

un mouvement A, tel qu'en un endroit I seul tombe un rayon 1_{α_1}, polarisé dans le plan α_1. Ce rayon, après réfraction, réflexion et absorption, ayant perdu en intensité, quitte l'espace à l'endroit II sous forme du rayon 2. Supposons qu'une composante 2_{α_2} de ce rayon 2 soit polarisée dans un plan arbitraire α_2. Il y a alors un deuxième mouvement lumineux B qui est possible, dans lequel un rayon $2'_{\alpha_2}$, de direction opposée au rayon 2 et polarisé dans le plan α_2, pénètre dans notre portion de l'espace à l'endroit II et la quitte en partie à l'endroit I, sous forme d'un rayon $1'$, de direction opposée à 1_{α_1}. Mais alors le rapport d'intensité et la différence de phase [1]) de la composante $1'_{\alpha_1}$ polarisée dans le plan α_1, du rayon $1'$, par rapport au rayon $2'_{\alpha_2}$, seront les mêmes que ceux de 2_{α_2} relativement à 1_{α_1}.

Ce principe a été énoncé [2]) et démontré à diverses reprises, mais toujours on a été obligé d'exclure la rotation magnétique du plan de polarisation. Il n'est pas permis davantage de l'appliquer sans modification au phénomène de Kerr.

Cependant, d'après M. Lorentz, ce principe peut être étendu au cas où l'espace considéré fait partie d'un champ magnétique constant, pourvu que l'aimantation consiste en des mouvements cachés. Il faut toutefois y ajouter que dans ce cas le mouvement lumineux B en question ne devient possible que si en tous les points de l'espace la force magnétique prend la direction opposée en conservant la même intensité.

84. On déduit du principe de la réciprocité ainsi étendu, faisant encore usage du principe de symétrie déjà appliqué au § 14, le théorème suivant:

IV. Supposons que sous l'influence d'une aimantation polaire ou équatoriale, il apparaisse une composante magnéto-optique dans la lumière réfléchie. Il résulte déjà de III que le plan de polarisation de cette composante doit être $\perp$ à celui de la composante ordinaire de la lumière réfléchie. Le rapport entre l'amplitude de la lumière incidente et celle de la composante magnéto-optique est alors le même dans les deux cas principaux (polarisation de la lumière incidente $\perp$ au plan d'incidence ou bien $\parallel$ à ce plan). Soit ensuite, dans l'un des cas principaux, Δ la différence de phase existant dans la surface réfléchis-

---

[1]) Voir pour les directions étalons, par rapport auxquelles on suppose exprimée la différence de phase, page 198.

[2]) Voir entre autres Helmholtz. Physiol. Optik., 2 Aufl., p. 207.

sante entre la lumière incidente et la composante magnéto-optique et soit Δ' cette même différence dans l'autre cas. Alors, dans la réflexion polaire $\Delta = \Delta'$, et dans la réflexion équatoriale $\Delta = \Delta' + \pi$, si nous nous en tenons, pour la détermination des phases, aux directions étalons choisies plus haut (p. 159) et indiquées figs. 7 et 8.

85. Pour déduire ce théorème du principe de la réciprocité, nous envisageons un espace limité, comprenant la partie considérée du miroir. Plaçons le système de coordonnées d'une manière différente dans les cas de réflexion polaire et équatoriale, tout comme nous l'avons fait au numéro 43 (voir figs. 3 et 4). Nous supposons ensuite symétrie parfaite du miroir par rapport au plan qui, en passant par l'axe des y, est perpendiculaire au plan du miroir. Nous laissons pénétrer, en un point I de la limite de l'espace considéré, un rayon lumineux qui rencontre le miroir en O et quitte l'espace au point II (mouvement lumineux A (voir le commencement de 86.)); nous considérons également un mouvement lumineux se propageant en sens inverse (mouvement lumineux B). Nous ne nous écartons pas des figures 3 et 4 et des notations adoptées en 45., si nous considérons — pour les points I et II — comme directions étalons [1]) dans la lumière incidente (I) et dans la lumière réfléchie (T) les directions représentées par I_1, I_2, R_3, R_4 (pour le mouvement lumineux A) ou par I'_1, I'_2, R'_3, R'_4 (pour le mouvement lumineux B), dans la fig. 7 pour la réflexion polaire, dans la fig. 8 pour

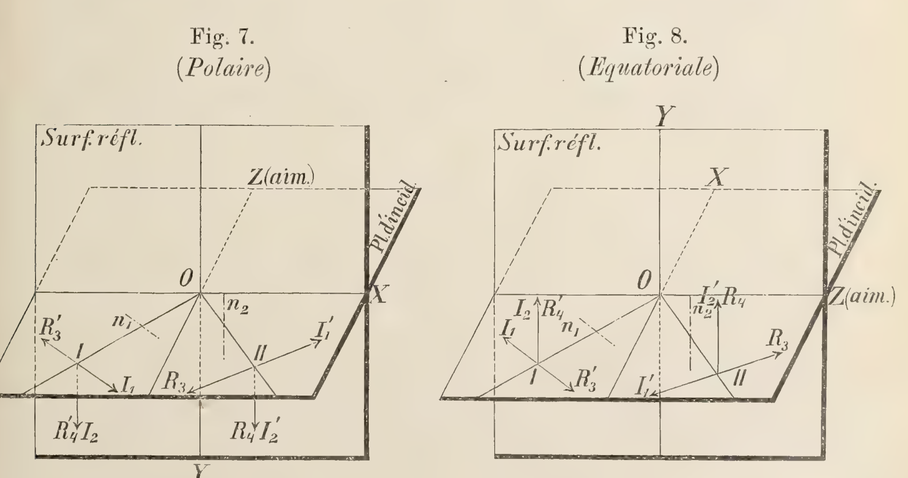


Fig. 7.
(*Polaire*)

Fig. 8.
(*Equatoriale*)

[1]) On se rappelle que nous avons appelé directions étalons les positions que doit occuper le vecteur $\mathfrak{E}$, ayant atteint une de ses valeurs extrêmes, pour que nous ayons à attribuer la valeur $\frac{1}{2}\pi$ à la phase du mouvement lumineux, prenant positivement l'amplitude de celui-ci.

la réflexion équatoriale. Toutefois le principe de la réciprocité, *dans la forme sous laquelle il est énoncé au n°* 83, suppose qu'on prenne comme directions étalons en les endroits I et II, dans le cas du mouvement lumineux B, absolument les mêmes directions que dans le cas du mouvement A. Si donc pour le mouvement A nous choisissons comme directions étalons, dans l'application de ce principe, I_1, I_2, R_3 et R_4 respectivement, il nous faut prendre pour directions étalons, pour le mouvement lumineux B, $-I_1'$ ($= R_3$), I_2' ($= R_4$), $-R_3'$ ($= I_1$) et R_4' ($= I_2$) (voir les figures).

L'amplitude est toujours prise positivement, et nous représentons un rayon lumineux quelconque, tant pour ce qui concerne le plan de polarisation que la phase et l'amplitude, par un I ou I', respectivement R ou R' avec indice, et suivi des valeurs de la phase et de l'amplitude. Les symboles qui suivent l'index représentent donc le premier (0, φ etc. dans le tableau de la page 199) la phase et le deuxième (1, $\varkappa$ etc. au même endroit) l'amplitude. Ces symboles auront rapport à la phase et l'amplitude, que possèdent les mouvements lumineux à un moment donné aux points I et II. La phase sera exprimée comme l'exige le choix de I_1, I_2, R_3 et R_4 comme directions étalons pour un mouvement lumineux dans un des sens et de I_1', I_2', R_3' et R_4' comme directions étalons pour un mouvement lumineux en sens opposé.

86. Considérons en premier lieu les deux états de mouvement A et B, dont le second se déduit du premier par le principe de la réciprocité. Nous nous figurons, dans ces deux mouvements, placés sur le trajet du rayon lumineux I ou R' et sur celui du rayon R ou I', des nicols n_1 et n_2, n_1 avec le plan de polarisation $\perp$, n_2 avec le plan de polarisation $\parallel$ au plan d'incidence, et l'un et l'autre dans l'intérieur de l'espace considéré. La comparaison de ces deux mouvements lumineux nous apprend déjà quelque chose relativement à la composante magnéto-optique (voir le tableau).

Supposons ensuite les nicols enlevés, ce qui, pour le mouvement B, n'entraînera pas la moindre modification qui puisse nous intéresser, et comparons cet état de mouvement B à un état de mouvement C, qui est l'image de B par rapport au plan passant par l'axe des y et perpendiculaire au plan du miroir. Nous appliquons ici le principe de symétrie exprimé au n° 84.

Considérons enfin, dans le cas de réflexion équatoriale, l'état de mouvement D résultant de C quand l'aimantation est renversée.

Les états de mouvement divers sont évidemment caractérisés par les schémas suivants.

---

[1]) L'influence des nicols sur l'intensité et la phase, qui d'ailleurs disparaît dans la comparaison des mouvements lumineux A et B, peut être laissée ici entièrement hors de considération.

(*Polaire*)

Etat de mouv.	Force ma-gnét.	Lumière incid.	Compos. magnét. dans la lumière réfléchie
A	$+N$	I_1 0,1	T_4 φ, α
B	$-N$	I_2' 0,1	$T_3'(\varphi+\pi)$, α
C	$+N$	I_2 0,1	T_3 φ, α

(*Equatoriale*)

Etat de mouv.	Force ma-gnét.	Lumière incid.	Compos. magnét. dans la lumière réfléchie
A	$+N$	I_1 0,1	T_4 φ, β
B	$-N$	I_2'0,1	$T_3'(\varphi+\pi)$, β
C	$-N$	I_2 0,1	T_3 φ, β
D	$+N$	I_2 0,1	T_3 $(\varphi+\pi)$, β

La comparaison des états de mouvement A et C dans la réflexion polaire, et des mouvements A et D dans la réflexion équatoriale, démontre l'exactitude du théorème IV [1]).

Le théorème IV aurait déjà pu nous faire prévoir que les expressions pour b_s et b_p (47.) doivent être absolument identiques, dans la réflexion polaire, et identiques, au signe près, dans la réflexion équatoriale.

87. Les théorèmes II, III et IV déterminent déjà en grande partie l'influence possible de l'aimantation sur la lumière réfléchie. D'ailleurs la direction du rayon réfléchi résulte déjà du caractère périodique particulier (voir la déduction de l'équ. 63)) du mouvement lumineux, combiné à la continuité de la composante normale du courant, ou d'une autre quelconque des grandeurs que l'on peut considérer et qui doivent être continues à la surface limite. Il ne reste donc plus à déduire d'une théorie particulière que les expressions de l'amplitude et de la phase de la composante magnéto-optique dans un des deux cas principaux, pour les deux directions d'aimantation.

---

§ 16. Sur la complexité de la constante de Hall [2]).

88. La complexité de la constante de Hall doit, en général, être comprise de telle manière (voir 9. et 30.) que les dérivées d'ordre impair de la composante du courant, par rapport au temps, jouent un certain rôle dans les phénomène de Hall et de Kerr.

---

[1]) Il est en effet évident que si la phase et l'amplitude du rayon incident ou réfléchi sont égales (ou que la phase diffère de π), dans les états de mouvement A et C (ou A et D) en les points I ou II, il doit en être également ainsi tout près de la surface réfléchissante.

[2]) Voir Wind. *Versl. K. A. v. W.* Amst. 3, p. 82, 1894.

Nous pouvons cependant interpréter de plus près cette complexité, ou l'influence de ces dérivées d'ordre impair, si nous partons de l'hypothèse (voir 74., 77. et 23.), que le courant total se compose de deux parties, un courant de conduction $\mathfrak{C}_1$ et un courant de déplacement $\mathfrak{C}_2$, dont chacun obéit à sa loi propre pour ce qui concerne la relation entre le courant et la force électrique — une hypothèse qui du reste est assez arbitraire et à laquelle on peut faire certaines objections.

Si, ensuite, on admet qu'à chacune de ces portions de courant corresponde un phénomène de Hall à constante réelle, mais que la constante pour le courant $\mathfrak{C}_1$ a une autre valeur que celle pour le courant $\mathfrak{C}_2$, notre constante q de plus haut acquiert en général une valeur complexe, et l'on peut choisir les deux constantes réelles de tantôt de telle manière que l'on obtienne pour q une valeur arbitraire quelconque, par conséquent aussi la valeur complexe $\rho/N \,.\, e^{iS}$.

Car si nous représentons par h et k respectivement les constantes réelles en question, il vient à la place de $q\,[\mathfrak{N} \,.\, \mathfrak{C}]$, dans l'équation C) pour la relation entre $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{C}$,

$$h\,[\mathfrak{N} \,.\, \mathfrak{C}_1] + k\,[\mathfrak{N} \,.\, \mathfrak{C}_2] \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 134).$$

Or, dans cette expression, si nous posons $p = p_1 + p_2\delta$ (p_1 et p_2 étant réels) et si nous admettons en conséquence que $\mathfrak{C}_1 = p_1\,\mathfrak{F}$, $\mathfrak{C}_2 = p_2\delta\mathfrak{F}$, nous aurons

$$\mathfrak{C}_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2\delta}\,\mathfrak{C}\,, \qquad \mathfrak{C}_2 = \frac{p_2\delta}{p_1 + p_2\delta}\,\mathfrak{C}$$

— toujours dans notre système d'équations secondaires (9.).

Posons, après cette substitution, que $q\,[\mathfrak{N} \,.\, \mathfrak{C}]$ ou $\rho/N \,.\, e^{iS}\,[\mathfrak{N} \,.\, \mathfrak{C}]$ soit identique à l'expression 134), il vient :

$$h = \frac{\rho}{N}\cos S + \frac{2\pi}{NT}\,\frac{p_2}{p_1}\,\rho \sin S \ldots\ldots\ldots\ldots 135)$$

et

$$k = \frac{\rho}{N}\cos S - \frac{T}{2\pi N}\,\frac{p_1}{p_2}\,\rho \sin S \ldots\ldots\ldots\ldots 136).$$

Les valeurs de h et de k ne deviennent donc nullement égales, quand on n'a pas $S = 0$ ou $= \pi$, c.-à-d. quand la constante de Hall est vraiment complexe.

89. Si la constante de Hall se trouvait par hasard être réelle et si par conséquent S était zéro, alors h deviendrait égal à k; ceci correspondrait

donc à l'hypothèse qui a servi de base à la théorie primitive de M. LORENTZ, savoir qu'au courant total correspond une seule constante réelle de HALL. Nous savons du reste, si cette théorie primitive était d'accord avec l'expérience, que cela voudrait dire qu'il n'y avait pas de différence de phase de SISSINGH.

Nous avons vu que la théorie de M. DRUDE (ainsi que celle de M. GOLDHAMMER) se sert de l'hypothèse faite au n° 88 et que (voir 75.) le fait que la constante magnéto-optique b est réelle correspond, chez cet auteur, au caractère purement imaginaire de pq dans notre théorie, ou bien — si nous continuons à nous servir de l'hypothèse en question — au caractère imaginaire de l'expression $(p_1 + p_2\delta) \cdot (\rho \cos S + i \rho \sin S)$. Mais pour que cette expression soit imaginaire il faut que

$$p_1 \rho \cos S + i p_2 \rho \delta \sin S = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ 137)$$

ou que (voir 135))

$$h = 0.$$

L'hypothèse de M. DRUDE, suivant laquelle b est réel, doit donc être équivalente à admettre, comme la cause du phénomène de KERR, un phénomène de HALL pour le courant de déplacement et non pour le courant de conduction. Et c'est en effet ce qui devient immédiatement clair quand on considère attentivement les équations fondamentales [1]) de la théorie de ce savant.

M. J. J. THOMSON, dans ses considérations [2]) sur les phénomènes de KERR et de HALL, arrive à la conclusion [3]) qu'il faudrait considérer le premier de ces phénomènes comme un effet accompagnant le „polarization current" et correspondant à l'effet qui dans le courant de conduction se traduit par le phénomène de HALL. A ce point de vue, sa théorie est donc équivalente à celle de M. DRUDE. Elle n'est d'ailleurs, pas plus que cette dernière théorie, d'accord en général avec les expériences.

---

[1]) DRUDE. *Wied. Ann.* 46., p. 377, équ. 53).
[2]) J. J. THOMSON. *Rec. Res. i. El. a Magn.*, p. 486, 1893.
[3]) id. l. c., p. 501.

§ 17. D'une explication physique du phénomène de Hall, fondée sur la théorie du mouvement de l'électricité par ions.

90. On se demandera si l'on ne peut donner une explication physique des modifications que subit le rapport entre $\mathfrak{C}$ et $\mathfrak{F}$ sous l'influence d'un champ magnétique. Il sera difficile de trouver une explication pareille, à moins de partir d'une représentation quelconque relative au mécanisme du mouvement de l'électricité en général.

Suivant en ceci l'exemple donné par M. Lorentz dans un de ses derniers mémoires [1]), nous partirons de l'hypothèse que le mouvement électrique repose sur le mouvement d'ions „chargés", pour y rattacher quelques considérations. Rappelons que, suivant l'hypothèse de M. Lorentz, les ions se trouvent au sein d'un éther en repos et ne troublent pas sa contiguité; qu'ils sont soumis à des forces (et peuvent être mis en mouvement) à la suite de modifications locales de cet éther. Sans s'occuper du mécanisme de ces modifications, on suppose qu'on peut les caractériser au moyen de deux vecteurs, le déplacement diélectrique $\mathfrak{d}$ et la force magnétique $\mathfrak{H}$. Rappelons enfin que le courant électrique total est défini comme la somme de l'accroissement du déplacement diélectrique dans l'éther et du courant d'électricité par déplacement d'ions (accroissement de moment électrique [2])).

91. Partant de cette conception, nous pouvons d'emblée considérer nos équations A), B), I)...VI) comme valables (voir p. ex. les équ. (I_c)..(IV_c) et (VIII_c) du § 52 de M. Lorentz, tenant compte de ce qu'il faut remplacer dans (IV_c) et (VIII_c), suivant § 45, $\mathfrak{C}$ par $\mathfrak{F}$, et que pour notre objet, il faut poser $\mathfrak{H}' = \mathfrak{H}$, comme nous n'avons pas affaire à une translation $\mathfrak{p}$, commune à tous les ions); nous n'avons donc plus qu'à nous occuper de notre relation C). Mais il nous faut à présent, pour rester en harmonie avec la conception adoptée, définir le vecteur $\mathfrak{F}$, en un point quelconque de l'espace, comme la force à laquelle un ion, qui s'y trouve en repos, serait soumis par unité positive de sa charge, à la suite du déplacement diélectrique au point considéré.

92. Si l'on examine quelles autres forces agissent sur l'électricité, ou plutôt sur les ions, on observe une différence curieuse entre les idées

[1]) Lorentz. Versuch, etc.

[2]) Lorentz, l. c., § 40. Voir aussi p. 65.

de M. LORENTZ et certaine pensée de MAXWELL. Le premier admet [1]) que la force pondéromotrice, que subit un circuit supportant un courant dans un champ magnétique, résulte de forces pondéromotrices auxquelles sont soumis tous les ions chargés à cause de leur mouvement dans le champ. Mais si les ions eux-mêmes sont sollicités par les forces en question, ces forces tendront en général à produire un courant électrique, et seront accompagnées de forces électriques, dans le sens que MAXWELL attache à ce mot (cause de courant). MAXWELL affirme au contraire expressément [2]) que cette force mécanique, qui entraîne le conducteur à travers le champ magnétique, n'agit pas sur l'électricité dans le conducteur, en d'autres termes n'est pas accompagnée d'une force électrique. M. THOMSON, dans la 3e édition de l',,*El. a. Magn.*" de MAXWELL, ajoute en note à ce passage la remarque, que cette affirmation de MAXWELL ne peut être vraie que d'une manière approchée, comme le démontre le phénomène de HALL. C'est en effet en doutant de l'exactitude de l'opinion de MAXWELL que M. HALL a été amené [3]) à faire les expériences, qui ont conduit à sa découverte si importante.

Si tout le mouvement d'électricité, en tant que courant de convection, consistait en un transport d'électricité soit par les ions positifs, soit par les ions négatifs, toute force électrodynamique serait accompagnée, dans les idées de M. LORENTZ, d'une force électrique de même sens et d'intensité correspondante. On pourrait d'autre part, même dans la théorie des ions et en adoptant la manière de voir de M. LORENTZ, accepter pour vraie l'affirmation de MAXWELL, si seulement le mouvement d'électricité consistait exactement pour une moitié en un transport par des ions positifs et pour l'autre en un transport par des ions négatifs (ce qui correspondrait p. ex. au cas d'un électrolyte, dont l'anion et le cation ont même ,,Wanderungsgeschwindigkeit"). En effet, les forces pondéromotrices agissant sur les ions positifs d'une part et sur les ions négatifs de l'autre auraient alors même intensité et même direction (car cette force change de signe 1°. avec le signe de la charge, 2°. avec le signe de la vitesse de l'ion). Ces forces pondéromotrices ne pourraient donc causer une ,,séparation des électricités" ou courant électrique;

---

[1]) LORENTZ, l. c., § 12. Voir aussi: La théorie etc., § 78 etc. où l'auteur déduit de considérations mécaniques la force électrodynamique agissant sur les ions.

[2]) MAXWELL. *El. a Magn.* II, 3d ed , p. 157, 1892.

[3]) HALL. *Amer. Journ.* 19, p. 200, 1879; *Phil. Mag.* (5). 9, p. 225, 1880.

elles ne seraient donc pas accompagnées, en d'autres termes, d'une force électrique telle que l'entend MAXWELL.

Nous suivrons ici complètement le raisonnement de M. LORENTZ, en admettant [1]) que, en un point de l'espace où la force magnétique est représentée par $\mathfrak{H}$, tout ion doué d'une vitesse $\mathfrak{v}$ sera soumis, outre à la force $\mathfrak{F}$ de plus haut à une autre force (électrodynamique), qui pour chaque unité positive de charge pourra être représentée par le produit vecteur $[\mathfrak{v}.\mathfrak{H}]$. Mais nous admettrons de plus, comme l'a fait M. LORENTZ, que dans les cas ordinaires (quand il n'y a pas superposition d'un fort champ magnétique $\mathfrak{M}$) cette composante $[\mathfrak{v}.\mathfrak{H}]$ est trop faible pour entrer en ligne de compte à côté de la force électrique $\mathfrak{F}$, aussi bien dans les courants stationnaires que dans les oscillations rapides qui constituent les mouvements lumineux.

93. Nous allons tâcher à présent de montrer que notre hypothèse, développée dans les numéros 28 et 30, peut être déduite, autant du moins qu'elle est nécessaire à l'explication du phénomène de HALL, de cette *hypothèse physique*, que la vitesse moyenne de déplacement est en général différente pour les „cations" et les „anions".

94. Le phénomène de KERR peut être considéré, nous l'avons vu, comme renfermé dans le phénomène de HALL. Mais cette idée n'est entièrement permise que si l'on attribue en général à la constante de HALL une valeur complexe (qui explique la différence de phase de SISSINGH). Pour avoir une raison physique de cette complexité de la constante de HALL, il faut encore admettre que dans un milieu quelconque il y a en général des ions de deux sortes.

Nous pouvons en effet nous figurer que dans un milieu *conducteur* quelconque, outre les ions [2]) considérés de préférence par M. LORENTZ dans sa théorie, et que l'on pourrait nommer *„ions diélectriques"*, il y en ait encore une autre espèce, que nous pourrions appeler *„ions de conduction"*, dont le mouvement provoque entre autres des forces [3]) qui, exercées par les particules pondérables environnantes, doivent être posées proportionnelles à la vitesse de ce mouvement. Afin d'arriver alors à une expression plausible pour la relation entre $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{E}$, nous pouvons suivre de près le raisonnement de M. LORENTZ, en l'étendant

---

[1]) LORENTZ. l. c., § 45, § 39.
[2]) id. l. c., § 46 ssv..
[3]) id. l. c., § 46.

un peu cependant, de manière à le faire porter aussi sur les ions de conduction.

95. Si les ions se meuvent dans un champ magnétique de grande intensité, il n'est plus uniquement question de la force électrique définie comme en 91., et satisfaisant à

$$\mathfrak{F} = 4\pi V^2 \mathfrak{d} \ldots\ldots\ldots\ldots 138)$$

où V représente la vitesse de propagation de la lumière dans l'éther libre. En effet, à côté des forces qui agissent sur les ions à la suite du déplacement diélectrique, les forces électrodynamiques ne pourront plus être tout à fait négligées; et il répondra à ces deux espèces de forces combinées ce que nous pouvons appeler la force électrique totale $\mathfrak{E}$. En négligeant toujours, comme cela a été indiqué à la fin de 92., l'influence de la force magnétique périodique $\mathfrak{H}$, nous aurons pour cet $\mathfrak{E}$ (par unité positive de charge):

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{F} + [\mathfrak{v}.\mathfrak{N}] \ldots\ldots\ldots\ldots 139)$$ [1],

où $\mathfrak{N}$ représente la force magnétique superposée.

Passant à certaines valeurs moyennes [2], nous pouvons écrire:

$$\overline{\mathfrak{E}} = \overline{\mathfrak{F}} + \overline{[\mathfrak{v}.\mathfrak{N}]} = \overline{\mathfrak{F}} + [\overline{\mathfrak{v}}.\mathfrak{N}] = \overline{\mathfrak{F}} + \frac{\overline{\mathfrak{v}}}{\overline{e\mathfrak{v}}}[\overline{e\mathfrak{v}}.\mathfrak{N}],$$

quand e représente la charge (positive ou négative) d'un ion. Mais alors nous pouvons remplacer $\overline{e\mathfrak{v}}$ par $\dot{\mathfrak{M}}/n$, $\mathfrak{M}$ représentant, par unité de volume, le moment électrique [3] et n le nombre des ions.

Le moment électrique se compose dans notre cas de deux parties, $\mathfrak{M}'$, dû au déplacement des ions de conduction, et $\mathfrak{M}''$, dû au déplacement des ions diélectriques. Considérons maintenant la force $\overline{\mathfrak{E}'}$, qui se rapporte aux ions de conduction, et écrivons, pour cette espèce d'ions,

$$\frac{1}{n}\frac{\overline{\mathfrak{v}}}{\overline{e\mathfrak{v}}} = \varepsilon' \ldots\ldots\ldots\ldots 140_a),$$

nous aurons alors, omettant les traits au-dessus des symboles,

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{F} + \varepsilon' [\dot{\mathfrak{M}}'.\mathfrak{N}] \ldots\ldots\ldots\ldots 141).$$

Considérons la force $\overline{\mathfrak{E}''}$, qui agit sur les ions diélectriques, et posons pour cette espèce d'ions

[1] Voir LORENTZ. l. c., § 20. équ. VIIb).
[2] „ „ l. c., § 39 ssv..
[3] LORENTZ, l. c., § 40.

$$\frac{1}{n}\frac{\overline{\mathfrak{v}}}{\overline{e\mathfrak{v}}} = \varepsilon'' \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 140_b);$$

alors, laissant de nouveau les traits de côté,

$$\mathfrak{E}'' = \mathfrak{F} + \varepsilon'' [\dot{\mathfrak{M}}''.\mathfrak{N}] \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 142).$$

Les grandeurs ε' et ε'' dépendent de la nature du milieu et sont intimement reliées à la différence de vitesse entre les ions positifs et négatifs. Supposons pour plus de simplicité qu'il y ait par unité de volume autant d'ions positifs que négatifs, et que la charge de chacun des ions, positifs et négatifs, soit numériquement la même et représentée par $[e]$; alors, si nous représentons les vitesses des ions positifs par $\mathfrak{v}_+$, et celles des ions négatifs par $\mathfrak{v}_-$, on aura:

$$\overline{\mathfrak{v}} = \overline{\mathfrak{v}_+} + \overline{\mathfrak{v}_-},$$

$$\overline{e\mathfrak{v}} = [e](\overline{\mathfrak{v}_+} - \overline{\mathfrak{v}_-}),$$

de sorte que

$$\frac{\overline{\mathfrak{v}}}{\overline{e\mathfrak{v}}} = \frac{1}{[e]}\frac{\overline{\mathfrak{v}_+} + \overline{\mathfrak{v}_-}}{\overline{\mathfrak{v}_+} - \overline{\mathfrak{v}_-}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 143).$$

Or $\overline{\mathfrak{v}_+}$ et $\overline{\mathfrak{v}_-}$ correspondent aux grandeurs qui dans la théorie de la conduction électrolytique sont représenteés d'ordinaire par u et $-v$ („mobilités" du cation et de l'anion); de sorte que notre $[e].\,\overline{\mathfrak{v}}\,/\,\overline{e\mathfrak{v}}$ correspond à l'expression $(u-v)\,/\,(u+v)$ dans cette théorie.

96. Pour trouver la relation entre $\mathfrak{F}$ et $\mathfrak{E}$ nous avons besoin des équations de mouvement pour les deux espèces d'ions.

Y arriver rigoureusement par le raisonnement, c'est ce qui est impossible. Mais en opérant comme l'a fait M. Lorentz [1]), on est conduit à une hypothèse très plausible, au sujet de la relation en question, pour les ions diélectriques; en effet on est porté à admettre une relation de la forme

$$\mathfrak{E}'' = \varsigma\,\mathfrak{M}'' \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 144),$$

dans laquelle ς représente une constante du milieu.

C'est d'une manière analogue qu'il nous est possible d'arriver à une forme probable pour la relation correspondante, dans le cas des ions de conduction.

Quand nous avons affaire à des ions de conduction, il nous faut admettre — pour tenir compte de la loi d'Ohm — que ces ions subissent de la part des autres particules pondérables une espèce de résistance

[1]) Lorentz, l. c., § 46 ssv..

de frottement, savoir une force proportionnelle à leur vitesse et dirigée en sens contraire (voir 94.). Ceci revient à dire que dans les formules relatives à ces ions, et qui correspondent aux expressions (55) [1] de M. LORENTZ, il doit entrer des fonctions linéaires des grandeurs $\overline{\overline{\dot{\mathfrak{q}}}}_x'$, $\overline{\overline{\dot{\mathfrak{q}}}}_y'$, $\overline{\overline{\dot{\mathfrak{q}}}}_z'$. On peut cependant même alors, comme l'a fait M. LORENTZ, arriver à l'équation générale (58), (toutefois sans qu'il y entre, dans notre cas, une vitesse de translation commune $\mathfrak{p}$). En se fondant sur les mêmes raisons qu'a données M. LORENTZ on peut encore exclure dans ce cas, dans le deuxième membre, les dérivées par rapport à x, y et z. Or, comme dans le cas d'oscillations harmoniques $\ddot{\mathfrak{M}}'$ ne se distingue que par un facteur constant de $\mathfrak{M}'$, on arrive à la conclusion que les composantes de $\mathfrak{E}'$ doivent être des fonctions linéaires et homogènes des composantes de $\mathfrak{M}'$ et $\dot{\mathfrak{M}}'$. Dans le cas de substances isotropes, la relation en question se réduit ainsi nécessairement à la forme

$$\mathfrak{E}' = \xi\, \mathfrak{M}' + \eta\, \dot{\mathfrak{M}}'$$

ou bien

$$\mathfrak{E}' = (\xi + \eta\delta)\, \mathfrak{M}' \qquad \ldots\ldots 145).$$

C'est cette équation (secondaire) que nous pourrons regarder comme une forme au moins assez probable de l'équation du mouvement des ions de conduction.

Dans 144) et 145), ς, ξ et η doivent être considérés comme des constantes réelles, qui dépendent de la nature du milieu et peut être de T[2]).

97. Or, on a (voir 90.):

$$\mathfrak{E} = \dot{\mathfrak{d}} + \dot{\mathfrak{M}}' + \dot{\mathfrak{M}}'' \qquad \ldots\ldots 146),$$

et nous tirons par élimination de $\mathfrak{E}'$ et $\mathfrak{E}''$ des équ. 141), 142), 144) et 145):

$$\dot{\mathfrak{M}}' = \frac{\delta}{\xi + \eta\,\delta}\,\mathfrak{F} + \frac{\varepsilon'\delta}{\xi + \eta\,\delta}\,[\dot{\mathfrak{M}}'.\,\mathfrak{N}],$$

$$\dot{\mathfrak{M}}'' = \frac{\delta}{\varsigma}\,\mathfrak{F} + \frac{\varepsilon''\delta}{\varsigma}\,[\dot{\mathfrak{M}}''.\,\mathfrak{N}];$$

ou bien, comme le deuxième terme dans les seconds membres de ces équations est très petit:

$$\dot{\mathfrak{M}}' = \frac{\delta}{\xi + \eta\,\delta}\,\mathfrak{F} + \frac{\varepsilon'\delta^2}{(\xi + \eta\,\delta)^2}\,[\mathfrak{F}.\mathfrak{N}] \qquad \ldots\ldots 147),$$

$$\dot{\mathfrak{M}}'' = \frac{\delta}{\varsigma}\,\mathfrak{F} + \frac{\varepsilon''\delta^2}{\varsigma^2}\,[\mathfrak{F}.\mathfrak{N}] \qquad \ldots\ldots 148).$$

---

[1]) LORENTZ, l. c., p. 67.

[2]) Il faudra en particulier rapporter à la dépendance de ς, ξ et η de la masse des ions la dispersion de la lumière.

D'autre part, il résulte de 138):

$$\dot{\mathfrak{d}} = \frac{\delta}{4\pi V^2}\mathfrak{F} \ldots\ldots\ldots\ldots 149).$$ [1]

En additionnant ces trois dernières équations, on trouve

$$\mathfrak{C} = p\,\mathfrak{F} + r\,[\mathfrak{N}\,.\,\mathfrak{F}] \ldots\ldots\ldots\ldots C'),$$

quand on pose

$$\delta\left[\frac{1}{4\pi V^2} + \frac{1}{\xi + \eta\,\delta} + \frac{1}{\varsigma}\right] = p \ldots\ldots\ldots 150)$$

et

$$-\delta^2\left[\frac{\varepsilon'}{(\xi + \eta\,\delta)^2} + \frac{\varepsilon''}{\varsigma^2}\right] = r \ldots\ldots\ldots 151).$$

98. Nous arrivons ainsi à notre relation C'), équivalente à C) (voir la note p. 21), et il est évident que, suivant le raisonnement précédent. p et q ou r/p^2 doivent être en général des grandeurs complexes.

Pour un milieu diélectrique dans lequel il n'y a pas d'ions de conduction, les termes qui contiennent $(\xi + \eta\delta)$ devraient disparaître dans les expressions de p et r. Dans ce cas, p deviendrait donc purement imaginaire et r (et aussi q ou r/p^{2}) deviendrait réel (voir 21. et 39.).

Si nous envisageons le cas d'un courant stationnaire comme un cas particulier dans lequel passe celui qui a été traité ici, quand $T = \infty$, la relation C') devient applicable à ce cas; de manière que cette équation doit renfermer aussi l'explication du phénomène de Hall. Mais comme on peut poser ici $\delta = 0$, nous avons simplement [3]):

---

[1]) La grandeur $(1 + 4\pi\, V^2/\varsigma)$ peut être appelée la constante diélectrique du milieu; elle représente le rapport de la somme du courant par variation du déplacement diélectrique et de celui par mouvement des ions diélectriques au premier terme de cette somme. Elle devient égale à l'unité pour l'éther, car on a alors $\varsigma = \infty$.

[2]) Nous aurions pu, dans ce cas, aboutir plus simplement à la relation en question, en remarquant que, comme $\dot{\mathfrak{d}}$ et $\dot{\mathfrak{M}}''$ sont nuls, $\mathfrak{C} = \dot{\mathfrak{M}}'$, et que, d'après la loi d'Ohm, l'équation de mouvement prend ici la forme

$$\mathfrak{E}' = \eta\,\mathfrak{C},$$

de sorte que l'on a

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{F} + \varepsilon'\,[\mathfrak{C}\,\mathfrak{N}],$$

ou bien

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{\eta}\,\mathfrak{C} - \varepsilon'\,[\mathfrak{C}\,.\,\mathfrak{N}].$$

[3]) Voir Nernst. *Zeitschr. f. ph. Ch.* 2, p. 613, 1888.

$$p = \frac{1}{\eta}, \quad r = -\frac{\varepsilon'}{\eta^2}$$

et par suite

$$q = -\varepsilon'.$$

Dans ce cas, η n'est autre chose que la résistance spécifique du métal, et nous voyons que la constante de HALL q prend une signification très simple.

99. Cette théorie, qui a pour le mouvement de l'électricité en général un caractère très hypothétique, doit presque sans aucun doute et tant qu'elle s'applique aux courants stationnaires et par conséquent au phénomène de HALL, être valable pour les électrolytes. Ici en effet la conduction de l'électricité par transport d'ions chargés est presque généralement admise. Mais alors chez les électrolytes la constante de HALL q ou $-\varepsilon'$ pourra se mettre sous la forme $n^{-1}[e]^{-1}$. $(v - u)/(v + u)$ (voir 95.), où u et v représentent les mobilités du cation et de l'anion. Chez les acides et les bases, où la différence $(u - v)$ est grande en général, on pourrait donc attendre un phénomène de HALL relativement fort. Mais on n'a pas, que je sache [2], assez d'observations à sa disposition à l'aide desquelles on pourrait contrôler ce résultat, un contrôle qui du reste ne porterait aucunement sur les idées fondamentales de la théorie générale du mouvement de l'électricité par ions.

100. Nous avons trouvé à présent une explication physique de la forme particulière de la relation entre $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{F}$ dans un champ magnétique, qui peut être considérée comme la cause du phénomène de HALL et des phénomènes magnéto-optiques. Il reste évidemment douteux si le r de l'équ. 151), dépendant des ε' et ε'', peut concorder avec les valeurs déduites pour cette constante de HALL des observations relatives aux phénomènes de HALL et de KERR. Mais nous pourrions inversément déduire, des valeurs trouvées pour elle au moyen des observations, les valeurs de ε' et ε'', en nous servant de 151). Seulement il nous faudrait à cet effet connaître les autres constantes et admettre que la théorie ici donnée renferme l'explication complète de la relation entre $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{F}$.

MM. BOLTZMANN [1]) et VON ETTINGHAUSEN [2]), admettant qu'un courant consiste en un mouvement d'une seule espèce d'ions, ont déjà déduit de l'intensité du phénomène de HALL une estimation de la vitesse des ions dans ce mouvement.

---

[1]) BOLTZMANN. *Phil. Mag.* (5) 9, p. 308, 1880.

[2]) VON ETTINGHAUSEN. *Wied. Ann.* 11, p. 432, 1880.

101. Même en possession de notre explication physique du phénomène de Kerr, nous ne voyons pas encore clairement pourquoi ce phénomène ne s'observe à un degré sensible que chez les métaux fortement magnétiques. Mais aussi longtemps que nous ne pouvons nous faire une idée déterminée de la nature de l'aimantation, nous devons reconnaître théoriquement la possibilité d'une influence de cette aimantation sur les constantes ε' et ε''. Cette influence est du reste rendue très admissible par la proportionnalité, découverte par MM. Kundt, du Bois, Sissingh et d'autres, entre l'intensité des phénomènes magnéto-optiques d'une part et l'aimantation (et non la force magnétique) de l'autre. Des recherches ultérieures devront élucider comment il se fait que ce soient précisément les métaux dans lesquels on peut faire naître l'aimantation la plus intense, qui présentent le phénomène magnéto-optique le plus prononcé.

Faisons une seule remarque à propos de la manière différente dont se comportent les ions positifs et négatifs. Il va de soi que cette différence doit se traduire dans les constantes des équations de mouvement, lesquelles devront différer pour les anions et les cations sans que cela empêche les équations 144) et 145) de représenter encore la forme des équations de mouvement pour les ions en général. Cette différence de conduite n'est pas sans doute aussi facile à comprendre pour les ions d'un métal ou d'un corps diélectrique que pour les ions mieux connus d'un électrolyte, ceux-ci étant d'une constitution différente suivant le signe de la charge. Toutefois le phénomène de Hall démontre sans aucun doute que l'électricité positive et négative se comportent d'une manière différente, si le mouvement de l'électricité consiste en un mouvement de particules. C'est ce que M. Lorentz [1]) a déjà déduit d'un principe général.

102. Il est bon en terminant de remarquer que tout ce qui a été dit dans le présent mémoire ne saurait être le dernier mot sur la théorie des phénomènes magnéto-optiques, même quand on fait abstraction de la confirmation expérimentale que réclament une grande partie des déductions déjà faites ou encore à faire. On peut considérer comme démontré, il est vrai, que la traduction en formules mathématiques des phénomènes magnéto-optiques et du phénomène de Hall se réduit à un système unique d'équations fondamentales, résultant des équations de Maxwell,

---

[1]) Lorentz. *Arch. Néerl.* 19, p. 128, 1884.

quand celles-ci sont étendues d'une manière convenable. Cependant la signification physique de cette extension, telle que nous l'avons interprétée dans ce §, ne peut être considérée que comme une tentative d'explication incomplète. Il serait sans doute avant tout intéressant d'examiner jusqu'à quel point notre tentative a des rapports avec les explications proposées par MAXWELL et d'autres auteurs, dans l'hypothèse que l'aimantation doit être envisagée comme consistant en des mouvements invisibles d'un caractère particulier.

APPENDICE.

§ 18. Quelques remarques additionnelles sur la théorie du mouvement de l'électricité par ions.

103. Les électrolytes, à ce qu'on serait tenté d'admettre d'après les idées actuelles, nous offrent un exemple existant d'un mouvement d'électricité par ions, aussi longtemps qu'il n'y a en jeu que des courants stationnaires. Mais il importe de remarquer que si l'on a des oscillations électriques de la fréquence des vibrations lumineuses, les électrolytes perdent complètement le caractère de conducteurs, comme le démontre l'absence quasi totale d'absorption [1]) (comparée à l'absorption dans les métaux). Ceci peut être compris comme si dans les oscillations rapides les ions ordinaires des électrolytes qui, dans le cas de courants constants, rendent ces milieux conducteurs, cessaient de jouer un rôle quelconque. Nous nous trouvons donc conduits à considérer ces ions *électrolytiques* comme différant essentiellement des ions de conduction dont il a été question plus haut, et à comprendre les choses comme si un électrolyte, outre les ions diélectriques, ne possédait pas d'ions de conduction proprement dits, mais seulement des ions *électrolytiques*, qui dans les courants stationnaires et les courants alternatifs de faible fréquence prennent le rôle d'ions de conduction. Ces ions électrolytiques auraient peut-être une masse considérable qui, dans le cas d'oscillations très rapides, deviendrait d'une telle importance que le mouvement de ces ions, en présence du mouvement d'électricité par ions diélectriques, n'aurait plus guère de signification.

---

[1]) M. Zeeman a trouvé, au cours de recherches récentes (*Versl. K. A. v. W. Amst.*, 4, p. 148, 1895) qu'une solution de chlorure de sodium absorbe l'énergie des vibrations Hertziennes à un degré qui correspond à peu près à son pouvoir conducteur.

Du reste il est clair qu'aussi pour les ions de conduction dans les métaux la masse peut acquérir une influence sensible, quand les oscillations sont très rapides. Ceci se traduirait en une augmentation de la résistance, et par suite en une absorption beaucoup plus faible qu'elle ne correspond à la résistance ordinaire, telle qu'on la déduit des mesures faites avec des courants stationnaires. Et en effet, les expériences optiques font conclure à une résistance beaucoup plus forte [1]).

104. Bien des corps diélectriques présentent une certaine absorption, faible il est vrai. Cette absorption est différente suivant la couleur de la lumière. Ce fait pourrait, dans l'hypothèse des ions, s'expliquer comme suit, et l'explication serait d'accord avec les idées généralement conçues touchant l'absorption. Nous ne connaissons chez ces corps, dans les circonstances ordinaires, que des ions diélectriques, qui lors des vibrations, sont toujours sollicités à prendre leur position d'équilibre, sous l'action de forces, proportionnelles à la valeur du déplacement actuel de l'ion [2]). Ces ions diélectriques peuvent, sous l'influence de ces forces, ou mieux de toutes les forces qui, outre $\mathfrak{E}''$ (voir 95.) agissent en général sur les ions, effectuer probablement certaines oscillations propres [3]). (Ceci suppose évidemment que l'équation du mouvement de

---

[1]) La partie réelle de p peut (voir 88.), être considérée plus ou moins comme donnant la valeur du pouvoir conducteur et déterminant l'inverse de la partie réelle de la résistance spécifique.

Or nous tirons de 81.), pour la partie réelle de p (nommée dans cette équation p_2),

$$p_1 = \frac{\sigma^2}{2\,\Delta\,V} \sin 2\tau$$

et par conséquent

$$\frac{1}{p_1} = \frac{2\,\Delta\,V}{\sigma^2} \operatorname{coséc} 2\tau.$$

Posons $\Delta = 5{,}89 \times 10^{-5}$, $V = 3{,}10^{10}$, $\sigma = 3{,}61$, $\tau = 61^0 9',5$, valeurs qui sont d'accord avec les observations, faites sur un miroir de nickel (voir 64); on trouve

$$\frac{1}{p_1} = 3{,}0 \times 10^5.$$

Les auteurs (Everett) donnent pour la résistance spécifique ordinaire du nickel la valeur $1{,}24 \times 10^4$; de manière que la valeur résultant des observations optiques serait au moins 20 fois plus grande que celle que l'on observe dans les courants stationnaires.

[2]) Voir Lorentz. Versuch u. s. w. § 46, (55).

[3]) Pareilles oscillations propres pourraient être aussi les oscillations qui émettent des rayons de couleur déterminée, quand par élévation de température elles acquièrent une intensité suffisante.

chacun des ions séparément n'a pas la forme simple 144).) La période de ces oscillations dépendra de la nature et de l'intensité des forces et de la masse des ions. Or, on peut se figurer que dans un corps diélectrique donné il puisse ainsi s'opérer des vibrations d'un certain nombre de périodes, ou de périodes comprises entre certaines limites. S'il intervient un mouvement lumineux qui est synchronique avec une de ces vibrations propres possibles, les ions intéressés se mettront à prendre part aux vibrations. Les amplitudes deviendront excessivement grandes et il est possible que de nouvelles forces entrent en jeu, qui sont de même nature que les résistances de frottement et qui soustraient une portion de l'énergie du mouvement lumineux aux vibrations régulières. Dans ce cas il y aura absorption; l'énergie absorbée devra être naturellement transformée en chaleur, mais les idées sont encore très imparfaites quant à la manière dont cette transformation pourrait s'accomplir.

---

§ 19. Post-scriptum.

105. Ce travail était déjà terminé quand M. Zeeman fit des recherches dans le but de contrôler expérimentalement mes considérations théoriques touchant l'influence de l'aimantation perpendiculaire sur la constitution de la lumière réfléchie [1]. Ces mesures [2] confirment provisoirement mais d'une manière satisfaisante les résultats acquis par voie théorique, tant pour ce qui concerne le sens que l'intensité du phénomène attendu. Il me semble cependant qu'une étude approfondie, faite à l'aide d'une méthode plus sensible, p. ex. de la méthode indiquée dans les numéros 67 et 68, ne sera pas superflue quand il s'agit de contrôler de plus près la théorie.

106. Pendant que le présent travail était à l'impression, mon attention fut attirée, par une lettre de M. le professeur R. Reiff à Heilbronn, sur un travail [3] de cet auteur. Dans ce travail et au cours de certaines

---

[1] Voir § 10.

[2] Zeeman. Voir la page 221 du présent volume. Je ne puis manquer de remercier ici M. Zeeman de l'amabilité qu'il eut de se charger de ces recherches.

[3] Reiff. *Wied. Ann.* 57, *p.* 281, 1896.

autres considérations [1]) — d'après ce que l'auteur eut la bienveillance de me communiquer — touchant une explication physique de la rotation magnétique du plan de polarisation, M. Reiff se voit conduit à la conclusion suivante. L'expression mathématique, qui sert de base à notre théorie des phénomènes magnéto-optiques, peut se déduire du principe de la théorie de la dispersion de Helmholtz, quand on attribue aux deux parties de la molécule pondérable, l'une chargée positivement et l'autre négativement, un degré sensiblement différent de mobilité.

Quand on se rapporte à la théorie des ions, développée ci-dessus (§ 17), on s'aperçoit immédiatement que ce résultat de M. Reiff était nécessaire. Cependant il y a entre sa tentative d'explication et la mienne cette différence, que j'ai cru ne pas devoir émettre d'opinion sur la constitution des ions dont il s'agit ici, tandis que M. Reiff a spécialement en vue des parties de molécules de même nature que celles en jeu dans l'électrolyse. Je rappellerai ici la remarque faite au début du numéro 203., et je crois prudent de considérer provisoirement nos ions comme autre chose que les ions électrolytiques ordinaires.

---

[1]) Parues depuis dans: Reiff. Théorie molekular-elektrischer Vorgänge, Freiburg i. B. und Leipzig, 1896.

ERRATA.

On est prié de faire dans le texte de ce travail les corrections qui suivent.

P. 119, l. 7. Changer: „La théorie de Goldhammer, au lieu d'être édifiée purement et simplement d'après les principes. . . ."

en: „La théorie de M. Goldhammer cependant, outre qu'elle n'est pas édifiée de la manière la plus simple sur les principes. . . ."

P. 122. Changer la note en „[1]) Lorentz. Versuch. u. s w.."

P. 124. Faire commencer la page par: „ , et qu'alors les premiers. . ."

P. 125, l. 15. Supprimer „donc".

P. 125, l. 23 et 24. Changer en texte ordinaire celui des mots: „*d'équations primaires entre les quantités*".

P. 125, l. 28. Changer „puissions" en „cherchions à".

P. 126, l. 5. Changer „et" en „ou".

P. 126, l. 14 d'en bas. Changer le point-virgule en: „ou, en d'autres termes" et supprimer „donc" dans la ligne suivante.

P. 127, l. 10 d'en bas. Changer „Ainsi" en „Ici".

P. 129, l. 5. Changer „que l'on a toujours" en „qu'il faut toujours que".

P. 130, l. 17. Changer „donc" en „alors".

P. 131, l. 8. Changer „le symbole" en „les symboles".

P. 132, l. 7 de la note. Changer „un certain déplacement" en „tout déplacement".

P. 133 et 134. Changer les notes en „[1]) Lorentz. *Arch. Néerl.* 25, p. 364, 1892".

P. 134. Dans l'équ. B) changer $\mathfrak{H}$ en $\dot{\mathfrak{H}}$.

P. 135, l. 18. Changer „passe" en „doit passer".

P. 139, l. 7. Changer „à un instant déterminé" en „à *tout* instant".

P. 139, l. 10 et 11. Changer „arbitraires" en „données".

P. 141. Dans l'équ. C') changer $\mathfrak{E}$ en $\dot{\mathfrak{E}}$.

P. 144. Changer la première phase du n°. 33 en: „On peut se demander quelle est, dans le cas de l'aimantation extérieure, la signification du vecteur $\mathfrak{J}$ des équations B) et C)."

P. 192, l. 3 et 4 d'en bas. Changer „indentions. . .rotation" en „voyons avec Ampère dans l'aimantation d'un milieu une rotation."

APPENDICE A LA NOTE : DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE SUR LA LUMIÈRE ÉMISE PAR UN CORPS [1])

PAR

P. ZEEMAN.

(à Amsterdam).

Depuis la publication de ma première note dans les comptes-rendus de l'Académie d'Amsterdam, et pendant que la note publiée dans le présent recueil était sous presse, j'ai rencontré la relation de deux tentatives faites dans le même sens que les miennes, et qui m'étaient restées inconnues jusqu'à présent. J'ai également pu lire le compte-rendu original de l'expérience de FARADAY mentionnée au § 1. Ce compte-rendu se trouve dans la biographie de FARADAY par M. BENCE JONES, vol. II, p. 449 (1870). Comme il est extrêmement digne d'intérêt, je me permets de le reproduire ici:

„1862 was the last year of experimental research. STEINHEIL's apparatus for producing the spectrum of different substances gave a new method by which the action of magnetic poles upon light could be tried. In January he made himself familiar with the apparatus, and then he tried the action of the great magnet on the spectrum of chloride of sodium, choride of barium, chloride of strontium, and chloride of lithium."

Le 12 mars il écrit: „Apparatus as on last day (January 28), but only ten pairs of voltaic battery for the electromagnet.

„The colourless gas-flame ascended between the poles of the magnet, and the salts of sodium, lithium, &c. were used to give colour. A NICOL's polarizer was placed just before the intense magnetic field, and an analyser at the other extreme of the apparatus. Then the electromagnet was made, and unmade, but not the slightest trace of effect on or

---

[1]) Voir la page 44 du présent volume.

change in the lines in the spectrum was observed in any position of polarizer or analyser.

„Two other pierced poles were adjusted at the magnet, the coloured flame established between them, and only that ray taken up by the optic apparatus which came to it along the axis of the poles, *i. e.* in the magnetic axis, or line of magnetic force. Then the electromagnet was excited and rendered neutral, but not the slightest effect on the polarized or unpolarized ray was observed."

„This was the last experimental research that FARADAY made."

En 1875, M. le professeur TAIT a publié une notice, dont il a eu l'obligeance de m'envoyer un exemplaire: „On a Possible Influence of Magnetism on the Absorption of Light, and some correlated subjects"[1]). M. TAIT rapporte qu'une notice de M. le professeur FORBES, lue aux membres de la Société royale d'Edimbourg, ainsi que quelques observations présentées à ce propos par MAXWELL, lui ont rappelé une expérience, qu'il a répétee maintes fois sans succès jusqu'en ce moment. La note dit plus loin ce qui suit:

„The idea is briefly this. — The explanation of FARADAY's rotation of the plane of polarization of light by a transparent diamagnetic requires, as shown by THOMSON, molecular rotation of the luminiferous medium. The plane-polarized ray is broken up, while in the medium, into its circularly-polarized components, one of which rotates with the æther so as to have ist period accelerated, the other against it in a retarded period. Now, suppose the medium to absorb one definite wave-length only, then — if the absorption is not interfered with by the magnetic action — the portion absorbed in one ray will be of a shorter, in the other of a longer, period than if there had been no magnetic force; and thus, what was originally a single dark absorption line might become a double line, the components being less dark than the single one."

On voit donc que l'idée directrice de l'expérience essayée en vain se trouve ici clairement exprimée. C'est une idée qui se relie très étroitement à celle que l'on trouve exprimée au § 15 de ma note. L'une et l'autre sont en somme inspirées par la théorie de Lord KELVIN sur la rotation moléculaire du milieu propagateur de la lumière; et ceci en dépit de ce que cette théorie n'est pas directement applicable à l'ex-

---

[1]) *Proc. Roy. Soc. of Edinburgh*, Session 1875—76, p. 118.

périence du § 9. En effet, dans ce dernier cas, les lignes de force magnétique sont perpendiculaires à l'axe du tube.

Je dois mentionner en second lieu deux notes, publiées par feu M. Fievez, et sur lesquelles mon attention a été attirée par M. van Aubel, dans une lettre à M. le professeur Onnes, qu'il désirait voir communiquer à l'académie des sciences d'Amsterdam. M. Onnes donna lecture de la lettre dans la séance de janvier, et donna à ce propos certains éclaircissements dont je fais dans les lignes suivantes un libre et ample usage. Les notices dont il s'agit sont intitulées: M. Fievez, „De l'influence du magnétisme sur les caractères des raies spectrales (*Bulletin de l'Acad. des Sciences de Belgique*, 3e série, tome IX, p. 381, 1885)"; et Fievez: „Essai sur l'origine des raies de Fraunhofer, en rapport avec la constitution du soleil (*l. c.* 3e série. tome XII. p. 30, 1886)". On trouve ici la description d'expériences semblables à celles des § § 4 et 13 de ma note du présent volume. Mais l'auteur ne fait pas d'observations relatives à l'élargissement des bandes d'absorption, ni à la polarisation de la lumière émise. Les résultats obtenus par M. Fievez méritent d'être très attentivement considérés. Il fit ses observations sur une flamme, placée dans un champ magnétique qui non seulement élargissait les raies du spectre, mais y provoquait un renversement et un double renversement, en même temps que les raies devenaient plus brillantes. Malheureusement l'auteur a négligé les données quantitatives. Dans certains cas, les faits observés par Fievez ne sont pas d'accord, qualitativement parlant, avec mes observations ou avec ce que l'on peut en déduire. De telle sorte que même dans les cas où nos résultats qualitatifs concordent, on devra se demander si Fievez et moi nous avons eu sous les yeux *les mêmes phénomènes*. Le champ dont s'est servi Fievez semble avoir été plus intense que celui dont je disposais. Ceci permettrait-il peut être d'expliquer le „double renversement (c'est a dire l'apparition d'une raie brillante au milieu de la raie noire élargie)"? La réponse à cette question me semble devoir être négative. En effet, partant de notre § 19, une raie quelconque doit s'élargir; sinon le champ magnétique acquérant une grande intensité, elle doit devenir un triplet. Telle que nous comprenons la description que donne Fievez de son expérience, la lumière était émise perpendiculairement aux lignes de forces. Or, la raie doublement renversée de l'auteur n'est pas le triplet que fait prévoir la théorie, car Fievez dit expressément que la raie sur laquelle il expérimente n'est pas la raie simple du spectre, mais

une raie préalablement élargie et renversée (par une action quelconque indépendante du magnétisme). L'aimantation fait apparaître une raie brillante au milieu de la raie noire. On pourrait donc être tenté d'interpréter le cas du double renversement comme une action directe du magnétisme, mais alors comme un dédoublement de la ligne d'absorption, et non comme une division de la ligne primitive en trois parties. L'application faite au § 18 de la théorie de M. Lorentz n'est, j'en conviens, qu'une première esquisse. Il faudra donc de plus amples données, tant théoriques qu'expérimentales, avant de pouvoir décider ce qui dans l'expérience de Fievez a prévalu, de l'action spécifique du magnétisme sur la lumière, ou des influences perturbatrices. On pourrait en effet objecter à Fievez ce que j'ai moi-même reproché à mon expérience analogue du § 6.

L'ensemble des phénomènes observés par Fievez peut parfaitement être attribué à un changement de la température, occasionné par les effets bien connus du champ magnétique sur la flamme (changement de direction ou de contour, convection magnétique, etc.). Dans la dernière phrase de son travail l'auteur constate que „les phénomènes qui se manifestent sous l'action du magnétisme sont identiquement les mêmes que ceux produits par une élévation de température". Le résultat négatif auquel est arrivé Fievez quand il s'est servi de spectres d'absorption semblerait, sauf plus ample examen (de même qu'au § 12), tendre à la même conclusion. Ce que l'on pourrait, à mon avis, déduire des expériences de Fievez, considérées isolément, ce serait plutôt qu'il y a eu changement de la température de la flamme, et non action spécifique du magnétisme sur l'émission et l'absorption de lumière. Des expériences déjà en train me permettront, j'espère, d'élucider ces points obscurs.

En résumé, nous pourrons dire ce qui suit: Si les expériences de Fievez m'avaient été connues, elles m'auraient poussé à faire de plus amples recherches, l'auteur lui-même ne les ayant pas poursuivies de manière à obtenir un résultat décisif. Il reste tout au moins douteux jusqu'à présent si le phénomène observé par Fievez sur une flamme aimantée doit bien réellement être attribué à *l'action spécifique du champ magnétique sur la période des vibrations lumineuses*. Cette action, je l'ai découverte et indubitablement établie, grâce à la confirmation expérimentale des prédictions de M. Lorentz.

MESURES CONCERNANT L'INFLUENCE D'UNE AIMANTATION, PERPENDICULAIRE AU PLAN D'INCIDENCE, SUR LA LUMIÈRE RÉFLÉCHIE PAR UN MIROIR DE FER

PAR

P. ZEEMAN.

Dans son récent mémoire sur le phénomène de KERR[1]), M. C. H. WIND déduit de la théorie la conclusion aussi inattendue qu'intéressante, que même une aimantation perpendiculaire au plan d'incidence doit avoir une influence sur la lumière réfléchie par un miroir magnétique. Toutefois cette influence n'existe que dans le cas où la lumière incidente est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. Elle se traduit de cette façon, qu'une aimantation perpendiculaire au plan d'incidence donne naissance à une composante magnétique également perpendiculaire à ce plan. M. WIND a déterminé la grandeur et le signe de cette composante, de sorte qu'il a donné même la description numérique de ce nouveau phénomène.

Dans le rapport émis à l'Académie des sciences d'Amsterdam sur le mémoire de M. WIND, on a fait remarquer que l'absence du phénomène rendrait nécessaire une révision complète de la théorie des phénomènes magnéto-optiques. Il y avait donc un intérêt exceptionnel à soumettre cette prévision à l'expérience. C'est ce que j'ai fait à l'aide du compensateur de BABINET. D'après les calculs de M. WIND, le phénomène est si peu apparent, qu'il pourrait facilement échapper à l'observation.

Les variations d'azimuth et de phase sont du même ordre de grandeur que les erreurs d'observation. Ce n'est qu'en opérant avec le plus grand soin et en faisant de très nombreuses expériences que l'on pouvait espérer obtenir un résultat.

J'ai effectué deux séries complètes (I et II) de mesures à l'aide du compensateur de BABINET. Dans chacune des deux séries j'ai mesuré le

---

[1]) Voir pages 119 et ssv. du présent volume.

changement de phase et d'azimuth après l'interversion du sens de l'aimantation.

Afin d'échapper à cette tentation inconsciente bien connue de voir précisément ce que l'on désire trouver (tentation très dangereuse, surtout dans ce cas où les grandeurs à mesurer sont si petites), je n'ai fait la comparaison entre le résultat de mes expériences et le résultat théorique de M. Wind qu'après avoir déduit de chacune des deux séries le signe et la grandeur des variations de phase et d'azimuth; j'ai pu alors constater un bon accord. Les deux séries de mesures sont complètement indépendantes l'une de l'autre; la disposition pour la série II différait suffisamment de celle employée pour la série I pour qu'il fût impossible de déduire a priori la seconde de la première. Ce n'est que quand les mesures étaient terminées que je me suis demandé quels rapports il devait y avoir entre les deux.

2. *Méthode.* — Ainsi que je l'ai déjà dit, les expériences ont été faites à l'aide du compensateur de Babinet. Dans ces observations j'ai pris les mêmes précautions et je me suis servi des mêmes moyens que dans des recherches précédentes du même genre [1]). Les mesures ont été effectuées à la lumière du sodium (raie D). Pour cette lumière, environ 14,3 rotations complètes de la vis du compensateur correspondaient à une différence de phase d'une demi-longueur d'onde. Le tambour portait 50 divisions. Le miroir (voir 3) était placé sous un angle d'incidence $i = 75°$. Le polariseur était installé dans un azimuth de 45°, et cela de quatre façons différentes. Les observations ont été faites dans les 4×2 positions possibles de l'analyseur. Pour déterminer le changement de phase j'ai opéré comme suit. En tournant l'analyseur j'ai rendu la bande dans le champ du compensateur aussi sombre que possible; puis en laissant l'analyseur dans sa position primitive, j'ai amené la bande aussi exactement que possible entre les fils, en aimantant tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Les déterminations des variations d'azimuth ont été faites également pour les 8 positions de l'analyseur, mais en ne changeant rien au compensateur. Après chaque interversion du sens de l'aimantation la bande du compensateur fut alors rendue aussi sombre que possible en tournant à l'analyseur. D'ordinaire on lit la position de

---

[1]) Sissingh, Dissertation, 1885.
„ *Arch. Néerl.*, T. 20.
Zeeman, *Arch.Néerl.*, T. 27, p. 259, 1893.

l'analyseur sur le limbe gradué qu'il porte; j'ai augmenté la précision des mesures en déterminant les angles par la méthode du miroir et me servant à cet effet d'une échelle verticale.

3. *Le miroir.* — Dans ses recherches sur la réflexion équatoriale, M. Sissingh s'est servi de miroirs polis à la surface extérieure d'anneaux de fer. Je me suis servi d'un de ces anneaux, conservé sous un exsiccateur. Le miroir a 28 mm. de long sur 2,8 mm. de large au milieu. Il fut installé dans son plan vertical, en le fixant sur une planchette qui fut attachée au moyen de vis à la plaque de cuivre, qui portait l'aimant dans mes recherches sur la réflexion polaire[1]). Cette plaque étant portée par des vis calantes, on pouvait donner au miroir exactement la position voulue.

4. *Mesures.* — Afin de donner un aperçu bien net des mesures, je fais suivre ici une série complète d'observations pour une même position de l'analyseur. On peut d'après cela se faire une idée de la précision des mesures. Dans la détermination des différences de phase, j'ai fait 12 observations pour chaque position de l'analyseur. La troisième colonne contient les divisions du tambour du compensateur. L'aimantation est dite positive quand les lignes de force se dirigent verticalement de bas en haut.

Polariseur à 173,7; Analyseur à 246.

Installations du compensateur (position 45, . . .)

aimantation —	+	différence
36	34	—2 divisions
33	33	+0
33	30	—3
34	32	—2
39	34	—5
36	34	—2
35	35	—0
35	37	+2
39	37	—2
37	36	—1
42	38	—4
34	35	+1
	moyenne	—1,5 (0,5)

1) Zeeman, l. c., p. 258.

J'ai mis entre parenthèses l'erreur moyenne de la valeur moyenne.

Voici un exemple de mesures relatives aux variations d'azimuth. Les nombres sont lus sur une échelle verticale; 1′ correspond à 1,4 divisions.

Polariseur à 353,7; Analyseur à 246.

Positions de l'analyseur.

aimantation	—	+	différence
	262	238	—24 divisions
	265	259	— 6
	243	226	—17
	201	193	— 8
	241	185	—56
	249	218	—31
	250	195	—55
	228	214	—14
	218	204	—14
	268	294	+26
	269	204	—65
	166	235	+69
		moyenne	—16 div. = 12′ (8′)

J'ai encore une fois ajouté entre parenthèses l'erreur moyenne.

Des nombres ici donnés il résulte que l'erreur moyenne d'une seule détermination de position de l'analyseur est de 28′ environ; pour le compensateur elle est d'environ 1,8 divisions du tambour [1]). Les variations probables d'après la théorie, produites par l'interversion du sens de l'aimantation, ne sont respectivement que de 14′ et 2,6 divisions environ, donc du même ordre de grandeur que les erreurs d'observation.

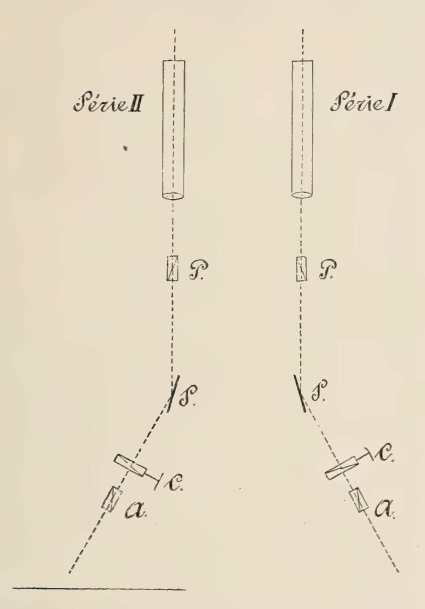
Dans chacune des deux séries la position du compensateur était telle que la différence de phase était compensée.

5. *Les deux séries d'observations.* — Les deux séries, qui devaient servir de contrôle l'une à l'autre (fig. 1) se distinguent l'une de l'autre par la direction de la normale au miroir. Dans la série I sa direction

---

[1]) C'est par hasard que cette valeur est si faible; elle est d'ordinaire de 3,1 divisions.

était S.W., dans la série II, S. E. La figure ci-contre donne, vue d'en haut, la disposition des appareils et n'exige pas de plus amples détails. Remarquons cependant que P est le polariseur, S le miroir, C le compensateur et A l'analyseur.



6. *Résultats de la série I.* — Le polariseur et l'analyseur sont munis de cercles gradués en degrés. Des rotations vues du miroir dans le sens des aiguilles d'une montre ont lieu vers les degrés décroissants; je leur attribue une direction négative. L'aimantation est positive lorsque les lignes de force sont dirigées verticalement de bas en haut. Pour les positions du polariseur: 128,7 et 308,7 la lumière incidente est polarisée parallèlement, pour les positions 38,7 et 218,7 perpendiculairement au plan d'incidence. La lumière qui sort du polariseur est éteinte dans les positions 128,7 et 308,7, lorsque l'analyseur est à 93 et 273; aux autres positions du polariseur correspondent pour l'analyseur les positions 3 et 183. Dans ces expériences le polariseur était placé dans un azimuth de 45^0, c.-à.-d. dans une des positions 83,7, 173, 263,7, 353,7.

La différence de phase introduite par le compensateur était nulle lorsque l'index de la plaque mobile marquait 38,78; pour les positions 53,08 et 24,48 elle était respectivement de $+ \frac{1}{2}\lambda$ et $- \frac{1}{2}\lambda$. Dans mes mesures cet index se trouvait à peu près à 45,... En tournant le tambour (divisé en 50 parties) vers les chiffres plus élevés, l'index se mouvait aussi vers des nombres plus élevés.

Le tableau suivant donne les mesures relatives aux variations d'azimuth; le double des rotations est donné en minutes. Chaque nombre est le résultat d'une série de douze observations. Entre parenthèses se trouve l'erreur moyenne. L'angle d'incidence est de 75^0. L'analyseur était installé à peu près sur une des divisions de la colonne A.

Disposition I. Variation d'azimuth pour une aimantation +.

Pol. 83,7	A. 120	+ 9′ (5′)
	300	+ 2 (5)
Pol. 173,7	A. 66	— 11 (7)
	246	— 28 (11)
Pol. 263,3	A. 300	+ 5 (8)
	120	+ 15 (6)
Pol. 353,7	A. 246	— 5 (9)
	66	— 12 (3)
		moyenne 10,9′

Pour une aimantation positive le compensateur devait être tourné vers les nombres ascendants. Voilà pourquoi j'ai donné le signe + aux variations de phase (double des variations) exprimées en divisions du tambour. Les résultats sont contenus dans le tableau suivant. Ici encore je donne l'erreur moyenne dans chaque série de 12 observations.

Disposition I. Changement de phase pour une aimantation +.

P. 83,7	A. 300	+ 4,4 (1,0)
	120	+ 0,9 (1,5)
P. 173,7	A. 66	+ 0,4 (1,1)
	246	+ 1,7 (1,3)
P. 263,7	A. 300	+ 2,5 (0,5)
	120	+ 1,1 (0,7)
P. 353,7	A. 246	+ 1,1 (0,5)
	66	— 0,2 (1,0)
		moyenne 1,5

Ces deux tableaux prouvent qu'une aimantation positive augmente l'azimuth et diminue la différence de phase.

7. *Résultats de la Série II.* — Ils sont réunis dans les tableaux suivants.

Disposition II. Changement d'azimuth pour une aimantation +.

P. 83,7	A. 120	— 14′ (9′)
	300	— 7 (7)
P. 173,7	A. 66	+ 20 (10)
	246	+ 1 (6)
P. 263,7	A. 300	— 12 (6)
	120	— 10 (10)
P. 353,7	A. 246	+ 12 (8)
	66	+ 16 (8)
		moyenne 11,2′

Disposition II. Changement de phase pour une aimantation +.

P. 83,7	A. 120	— 0,3 (1,0)
	300	+ 0,5 (0,5)
P. 173,7	A. 246	— 1,5 (0,5)
	66	+ 0,8 (0,6)
P. 263,7	A. 300	+ 0,6 (0,5)
	120	— 1,8 (0,7)
P. 353,7	A. 66	— 3,4 (0,8)
	246	— 1,8 (0,8)
	moyenne	— 0,8

On voit que dans cette série II une aimantation + diminue l'azimuth et augmente la différence de phase.

8. *Comparaison des séries I et II.* — S'il existe un phénomène qui se traduit dans la série I de la manière observée, il doit se traduire dans la série II de la manière renseignée au § 7. Si dans le premier cas une aimantation positive augmente l'azimuth elle doit le diminuer dans le second cas. On s'en rend facilement compte par l'application du principe de la réciprocité ainsi que M. LORENTZ a eu la bienveillance de me le faire remarquer.

9. *Précision des mesures.* — Il nous reste encore à nous demander quelle confiance on peut avoir dans les résultats des deux séries; en d'autres termes quelle est l'erreur moyenne du résultat final? M. E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN a eu la bienveillance de m'indiquer la meilleure méthode pour effectuer ce calcul. Le § 8 nous apprend comment les deux séries peuvent être combinées: on trouve ainsi que dans la série II la diminution (double) de phase comporte 1,14 divisions avec une erreur moyenne de 0,38 divisions. Le résultat final pour l'augmentation (double) d'azimuth est 11,2′ avec une erreur moyenne de 1,9′ [1]). (L'erreur moyenne est déduite ici de l'accord plus ou moins parfait entre les 16 résultats).

10. *Résultat.* — M. WIND déduit de sa théorie:

---

[1]) M. SISSINGH a donné comme précision des déterminations de phase $0{,}005\frac{\lambda}{4} =$ 1,8 divisions du tambour; pour les déterminations d'azimuth 0,1°. Depuis ses recherches je suis donc parvenu à augmenter la sensibilité de l'appareil et la précision des mesures.

Angle d'incidence	*Aimantation*	*Diff. de phase.* Augmentation.	*Azimuth* Diminution.
75°	+ 1400 C. G. S.	$0{,}004 \times \frac{\lambda}{4} = 1{,}4$	
71°	+ 1400 C. G. S.		8,5′

Dans mes expériences l'aimantation atteignait au moins 1100 C. G. S.; on sait d'autre part qu'une erreur deux fois aussi grande que l'erreur moyenne est loin d'être aussi peu probable que ne le veut le calcul des probabilités. Nous pouvons donc conclure: Les expériences prouvent qu'il existe une variation d'azimuth et de phase, en parfait accord, vu le degré de précision des mesures, avec l'apparition prévue par M. Wind d'une composante magnétique, polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

Le phénomène est donc dûment établi, du moins qualitativement; et pour le moment il n'y a donc pas encore lieu d'établir la théorie du phénomène de Kerr sur des bases nouvelles.

SUR CERTAINES VIBRATIONS D'ORDRE SUPÉRIEUR ET D'INTENSITÉ ANORMALE, — VIBRATIONS DE RELATION, — DANS LES MÉCANISMES À PLUSIEURS DEGRÉS DE LIBERTÉ.

PAR

D. J. KORTEWEG.

INTRODUCTION.

1. Lorsqu'un mécanisme à m degrés de liberté oscille autour d'une position d'équilibre, on peut, d'une manière générale et en ayant égard aux carrés, produits et puissances supérieures des vitesses et des écarts, exprimer son mouvement par un système de m développements en série.

En effet, si l'on désigne:

par $x, y, z, u, v, w; \ldots$ les coordonnées principales (considérées comme valeurs linéaires) du mécanisme, devenant zéro dans la position d'équilibre;

par $n_x, n_y, n_z, n_u \ldots$ les nombres vibratoires correspondants, c'est-à-dire les nombres des vibrations en 2π unités de temps, pour de très petites vibrations ne faisant varier que l'ordonnée principale en question;

par h une longueur très petite par rapport à quelque longueur l à choisir d'après les dimensions du mécanisme, ou d'après la nature des forces qui entrent en jeu [1]);

par $A, B, C \ldots$ des nombres de valeur médiocre;

[1]) Dans le cas d'un système de pendules, par exemple, l pourra représenter la longueur du plus petit. Dans d'autres cas on aura égard à la nature de la force. Ainsi généralement, pour de petites amplitudes, la force qui ramène le mécanisme à son état d'équilibre sera, comme première approximation, proportionnelle à l'écart. La valeur de l ne devra pas, alors, excéder celle de h pour laquelle les termes d'ordre supérieur commencent à devenir plus grands que le terme proportionnel à l'écart.

par $\alpha^{(\nu)}_{pqr\ldots}$, $\sigma^{(2)}$, $\tau^{(2)}, \ldots$ des fonctions de h, ayant la forme

$$a^{(\nu)}_{pqr\ldots} + a^{(\nu+1)}_{pqr\ldots} h^{\nu+1} + \ldots\ldots,$$
$$s^{(2)} h^2 + s^{(3)} h^3 \;\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$t^{(2)} h^2 + t^{(3)} h^3 \;\ldots\ldots\ldots \text{ etc.}$$

et enfin par λ, $\mu \ldots$ des angles constants;

alors les développements en séries pourront être mis sous la forme:

$$(1)\ldots\left\{\begin{aligned}
x &= \alpha^{(2)}_{00..0} + A\,h\cos\varphi + \alpha^{(3)}_{010..0}\cos\psi + \alpha^{(3)}_{001..0}\cos\chi + \ldots + \Sigma\,\alpha^{(S)}_{pqr..}\\
&\qquad \cos(p\varphi + q\psi + r\chi + \ldots)\\
y &= \beta^{(2)}_{00..0} + \beta^{(3)}_{100..0}\cos\varphi + B\,h\cos\psi + \beta^{(3)}_{001..0}\cos\chi + \ldots + \Sigma\,\beta^{(S)}_{pqr..}\\
&\qquad \cos(p\varphi + q\psi + r\chi + \ldots)\\
z &= \gamma^{(2)}_{00..0} + \gamma^{(3)}_{10..0}\cos\varphi + \gamma^{(3)}_{010..0}\cos\psi + Ch\cos\chi + \ldots + \Sigma\,\gamma^{(S)}_{pqr..}\\
&\qquad \cos(p\varphi + q\psi + r\chi + \ldots)\\
u &= \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right.$$

où

$$(2)\qquad \varphi = (n_x + \sigma^{(2)})\,t + \lambda;\; \psi = (n_y + \tau^{(2)})\,t + \mu;\; \chi = \ldots;\ldots$$

et où l'on a désigné par S la somme des valeurs absolues descoefficients $p, q, r \ldots$ [1]).

2. En général, on pourra calculer successivement d'une manière régulière les divers coefficients qui entrent dans ces séries, à l'exception des

---

[1]) Dans nos notations, $\alpha^{(\nu)}_{pqr..}$ désigne donc le coefficient du terme qui, dans le développement en série de la valeur de x, contient $\cos(p\varphi + q\psi + r\chi \ldots)$; $\beta^{(\nu)}_{pqr}$ le coefficient du terme correspondant dans le développement en série de la valeur de y, et ainsi de suite.

Tous ces coefficients α, β, $\gamma \ldots \sigma$, τ.. sont des fonctions de h, supposées développées suivant les puissances de h. L'indice (ν) placé au dessus de α, β, etc. exprime la plus faible puissance de h qui entre dans la série. Ainsi, par exemple,

$$\gamma^{(7)}_{1240..0} = c^{(7)}_{1240..0}\,h^7 + c^{(8)}_{1240..0}\,h^{(8)} + \ldots\ldots$$

est le coefficient du terme qui, dans le développement en série de la valeur de z, contient $\cos(\varphi + 2\psi + 4\chi)$.

$A, B, C, \ldots$ qui, de même que les $\lambda, \mu, \nu \ldots$, peuvent être pris arbitrairement.

On peut y parvenir en substituant les relations (1) dans les équations de LAGRANGE et en ordonnant les termes obtenus par cette substitution d'abord selon les différentes expressions: $\cos\,(p\,\varphi + q\,\psi + r\,\chi + \ldots)$, — après avoir converti en sommes et différences les produits et puissances des sinus et des cosinus, — et puis selon les puissances de h. Chacun des termes ainsi obtenus devra alors être *nul* par lui-même.

En effet, ces équations de LAGRANGE peuvent être mises sous la forme:

$$(3)\left\{\begin{array}{l} \ddot{x} + n^2{}_x x + \sum\limits_g \dot{x}^2 + \sum\limits_g \dot{x}\dot{y} + \sum\limits_g x\ddot{x} + \sum\limits_g x\ddot{y} + \sum\limits_g x^2 + \sum\limits_g xy + \sum\limits_g x\dot{x}^2 + . = 0 \\ \ddot{y} + n^2{}_y y + \sum\limits_g \dot{x}^2 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right.$$

où l'adjonction de l'indice g sous le signe Σ doit exprimer qu'il faut non seulement prendre tous les termes pareils relatifs aux autres ordonnées principales, mais encore ajouter à chaque terme un certain coefficient. Il est à remarquer que dans chaque terme le nombre des points qui désignent des fluxions, est égal soit à *zéro*, soit à *deux*.

3. Si l'on examine maintenant attentivement le résultat des substitutions, on remarquera d'abord que, par suite de la propriété que nous venons de mentionner, les divers termes ne contiennent pas de sinus, et seulement des cosinus. De plus, si l'on ordonne les coefficients $a^{(\nu)}_{pqr..}$, $s^{(\nu)}$, $t^{(\nu)} \ldots$ selon leur indice (ν), c'est-à-dire, selon la puissance de h avec laquelle ils se présentent, on remarquera que dans chaque équation il n'entre qu'un seul coefficient de l'indice le plus élevé à côté de produits et de puissances de coefficients d'un indice inférieur. On peut donc calculer successivement d'une manière régulière les termes d'indices croissants.

Si l'on désigne, comme il a été dit, par

$$(4) \qquad S = [p] + [q] + [r] + \ldots$$

la somme des quantités $p, q, r, \ldots$ considérées comme nombres absolus (donc prises positivement), on verra que, généralement, ainsi que nous l'avons déjà indiqué dans les équations (1) par l'indice supérieur, on aura:

$$(5) \qquad \alpha_{pqr..} = a^{(S)}_{pqr..}\, h^S + \ldots; \quad \beta_{pqr..} = b^{(S)}_{pqr..}\, h^S + \ldots;$$

Il faut excepter, toutefois, *premièrement:* les termes constants, pour lesquels:

$$(6) \qquad \underset{00..0}{\alpha} = \underset{00..0}{a^{(2)}}\, h^2 + \ldots; \quad \underset{00..0}{\beta} = \underset{00..0}{b^{(2)}}\, h^2 + \ldots;$$

en second lieu: les termes contenant $\cos\varphi$, $\cos\psi\ldots$, pour autant qu'ils n'appartiennent pas aux termes affectés de A, B, C,... Ici l'on a:

$$(7) \qquad \underset{010..0}{\alpha} = \underset{010..0}{a^{(3)}}\, h^3 + \ldots; \ldots\ldots\ldots\ldots$$

Enfin, il paraîtra que les grandeurs σ, $\tau\ldots$, qui modifient les périodes des oscillations, peuvent être calculées chacune au moyen du coefficient des $\cos\varphi$, $\cos\psi$, etc... qui y appartiennent dans celle des équations de Lagrange, qui regarde plus particulièrement l'ordonnée principale correspondante.

Ainsi, pour calculer σ d'après la première des équations (3), on a:

$$(8) \qquad -Ah\,(n_x + \sigma)^2 + Ah\,n_x^2 + \ldots\ldots\ldots = 0$$

où les termes non écrits ne contiennent pas de puissance de h inférieure à la troisième.

Ce sont ces équations qui permettent le calcul successif des coefficients dans les expressions:

$$(9) \qquad \sigma = s^{(2)}\, h^2 + s^{(3)}\, h^3 + \ldots; \; \tau = t^{(2)}\, h^2 + \ldots$$

Origine des vibrations de relation. Leur définition.

4. Tandis que, de la manière que nous venons de décrire, on arrive à des développements en séries qui, *en général*, convergent rapidement, il peut se présenter une exception importante. En effet, dans le calcul des grandeurs $\underset{pqr\ldots}{a^{(\nu)}}$, tel que nous l'avons indiqué au commencement du paragraphe précédent, celles-ci se trouvent affectées, dans les équations, de coefficients qui, dans des circonstances déterminées, peuvent devenir très petits.

Ces circonstances se présentent, lorsqu'il est satisfait à peu près à une relation linéaire homogène entre les nombres vibratoires n_x, n_y; ... etc., en d'autres termes, lorsqu'il existe une relation de la forme

$$(10) \qquad p_1\, n_x + q_1\, n_y + \ldots\ldots\ldots\ldots = \rho,$$

où p_1, q_1 . . . sont des nombres entiers, positifs ou négatifs et ρ est petit par rapport aux nombres vibratoires n_x, n_y . . . . En effet, comme le coefficient indiqué acquiert pour $a^{(S)}_{pqr..}$ la valeur:

(11) $$(pn_x + qn_y + \ldots)^2 - n^2_x$$

on pourra, lorsque

(12) $$p = p_1 - 1,\ q = q_1,\ r = r_1\ \ldots$$

écrire pour le premier carré:

$$(-\,n_x + \rho)^2,$$

ce qui fait baisser sa valeur à:

(13) $$-\,2n_x\rho + \rho^2.$$

Le terme correspondant dans le développement en série prendra, en conséquence [1]), une valeur anormalement élevée, et la vibration représentée par ce terme une intensité anormalement grande.

C'est ce qui a encore lieu pour:

$$p = p_1 + 1,\ q = q_1,\ r = r_1, \ldots$$

et, en ce qui regarde $b^{(S)}_{pqr..}$, pour

$$p = p_1,\ q = q_1 - 1,\ r = r_1, \ldots$$

etc. etc.

Ce sont ces vibrations d'intensité anormalement élevée que nous désignerons comme vibrations de relation.

Il importe de remarquer, que nous limitons cette définition aux vibrations dont l'élévation en intensité est obtenue *directement*. Il est clair, en effet, que si certains coefficients appartenant à des termes qui contiennent h^ν se trouvent anormalement agrandis, la même chose arrivera pour tous les termes d'ordre supérieur dont la grandeur dépend de

---

[1]) Il n'importe pas que, par exemple dans les vibrations du son ou celles de la lumière, n_x représente ordinairement un nombre très grand; et que par conséquent dans ces cas $-2n_x\rho$ n'est pas nécessairement très petit. En effet ceci dépend entièrement de l'unité de temps qu'on a choisie. En la prenant plus petite, quelques uns des coefficients dans l'équation (3) subiront des agrandissements en proportion, sans que cela puisse influencer les coefficients de l'équation (1) dont il s'agit ici. Pour plus de facilité nous regarderons n_x, n_y... comme de grandeur médiocre, ρ comme petit.

ces coefficients. Or, *ces termes ne seront pas considérés comme conduisant à des vibrations de relation à moins que de plus, comme il apparaîtra être possible, le coefficient propre, par lequel il faudra diviser dans le calcul, prenne de nouveau une forme semblable à l'expression* (13).

Il résulte alors immédiatement de cette définition, si l'on a égard à la valeur (11) de ce coefficient, que pour toutes les vibrations de relation le nombre vibratoire doit approcher de celui d'une vibration principale. Pour $p = p_1 - 1$, $q = q_1, \ldots$ par exemple il est environ $n_x - \rho$, pour $p_1 + 1$, $q = q_1, \ldots$ environ $n_x + \rho$.

Valeur de l'élévation en intensité des vibrations de relation.

5. Pour déterminer de plus près la nature de l'élévation en intensité que subissent les vibrations de relation nous allons examiner un peu plus rigoureusement les coefficients dont elles dépendent.

A cet effet nous choisissons comme exemple le terme

$$(14) \qquad \alpha_{p_1-1,\, q_1,\, r_1 \ldots} \; cos\,((p_1 - 1)\,\varphi + q_1\,\psi + r_1\,\chi + \ldots)$$

du premier développement en série (1).

Imaginons nous effectuées la substitution dans la première des équations (3) et la réduction des produits des cosinus et sinus en sommes de cosinus, rassemblons tous les termes qui contiennent $cos\,(p_1 - 1)\,\varphi + q_1\,\psi + r_1\,\chi + \ldots$ et égalons à zéro leur coefficient commun; nous obtenons alors une équation de la forme:

$$(15) \qquad \xi_{p_1-1,\, q_1,\, r_1 \ldots}\; \alpha_{p_1-1,\, q_1,\, r_1 \ldots} = P_{p_1-1,\, q_1,\, r_1 \ldots}$$

donc

$$(16) \qquad \alpha_{p_1-1,\, q_1,\, r_1 \ldots} = \frac{P_{p_1-1,\, q_1,\, r_1 \ldots}}{\xi_{p_1-1,\, q_1,\, r_1 \ldots}}$$

Développant $\xi_{p_1-1,\, q_1,\, r_1 \ldots}$ jusqu'à y comprendre les termes de l'ordre h^2 on trouvera

$$(17) \qquad \xi_{p_1-1,\, q_1,\, r_1 \ldots} = -\,2 n_x \rho + \rho^2 - 2\,[(p_1 - 1)\,s^{(2)} + q_1\,t^{(2)} + \ldots]\,n_x\,h^2 + \\ + \sum_g A^2\,h^2,$$

équation, dans laquelle les trois premiers termes du second membre sont dûs à

$$[(p_1 - 1)(n_x + \sigma) + q_1 (n_y + \tau) + \ldots]^2 - n^2_x;$$

tandis que les derniers doivent leur origine à la présence de termes contenant, par exemple, *cos*$^2 \varphi$ *cos* $((p_1 - 1) + q_1 \psi + r_1 \chi + \ldots$ En négligeant ρ^2 on peut donc mettre ξ sous la forme:

(18) $$\underset{p_1-1, q_1, r_1 \ldots}{\xi} = -2\, n_x (\rho + \sum_g A^2 h^2);$$

parce que $s^{(2)} h^2$, $t^{(2)} h^2$ etc., à calculer au moyen de (8), prendront également la forme $\sum_g A^2 h^2$.

D'autre part, en ce qui regarde P, cette quantité ne pourra contenir h en une moindre puissance que

$$[p_1 - 1] + [q_1] + [r_1] + \ldots.$$

Supposons maintenant p_1 positif, ce qui n'est pas une restriction, alors cette puissance sera $S_1 - 1$, lorsque

(19) $$[p_1] + [q_1] + [r_1] + \ldots = S_1.$$

Nous désignerons la quantité S_1, qui dans la suite remplira un rôle important, *comme la somme absolue des coefficients de la relation* (10).

L'ensemble de ces considérations fait facilement voir que l'expression (16) peut être mise sous la forme

(20) $$\underset{p_1-1, q_1, r_1 \ldots}{\alpha} = \frac{P_1\, h^{S_1 - 1}}{\left(\frac{\rho}{n_x} + \sum_g A^2 h^2 + \ldots\right)} = $$

$$= \frac{n_x}{\rho} P_1\, h^{S_1 - 1} \left(1 + \frac{n_x}{\rho} \sum_g A^2 h^2 + \ldots\right)^{-1},$$

où $P_1\, h^{S_1 - 1}$, pour lequel on a dû diviser par $n_x{}^2$, est du même ordre de grandeur que dans le cas d'un terme qui ne correspondrait pas à une vibration de relation.

6. Admettons maintenant pour un moment que les vibrations du mécanisme considéré soient tellement exigues, que $\sum_g A^2 h^2$, ou ce qui revient au même $\left(\frac{h}{l}\right)$, soit petit par rapport à $\frac{\rho}{n_x}$. En ce cas, le développement de $\left(1 + \frac{n_x}{\rho} \sum_g A^2 h^2 + \ldots\right)^{-1}$, selon les puissances crois-

santes de h^2 convergera rapidement et c'est ce qui arrivera donc également dans la série

$$(21)\qquad \underset{p_1-1,q_1,r_1\dots}{z} = \underset{p_1-1,q_1,r_1\dots}{a^{(S_1-1)}} h^{S_1-1} + \underset{p_1-1,q_1,r_1\dots}{a^{(S_1)}} h^{S_1} + \dots$$

En même temps, les vibrations de relation seront renforcées selon la grandeur du facteur $n_x/\rho < (l/h)^2$.

Si, au contraire, par l'accroissement de h, les amplitudes augmentent, de sorte que dans l'équation (20) le deuxième terme du dénominateur excède le premier, la série perdra sa convergence et, par conséquent, ne peut plus servir. En général, l'intensité de la vibration correspondante sera alors, comme il paraît par la formule (20), de l'ordre h^{S_1-3}, c'est-à-dire elle montera de deux ordres entiers, mais aussi pas davantage. Ce n'est que dans des cas *très* particuliers, lorsque les quantités A, B, C, ... ont des valeurs qui annulent à peu près ou complètement $\sum_g A^2 h^2$, que l'intensité peut monter encore au delà.

7. Afin de pouvoir exprimer ce résultat en termes succincts nous introduisons la distinction suivante: Un changement dans les rapports réciproques des coefficients A, B, C, est désigné comme un changement dans le *mode de mouvement* du mécanisme; — un changement de h seul est considéré comme un changement dans *l'intensité* d'un seul et même mode de mouvement.

On peut alors formuler comme il suit le résultat des considérations précédentes: *Lorsqu'en commençant par des vibrations très petites, l'intensité augmente, les vibrations de relation, comparées à certaines autres vibrations qui ont lieu simultanément dans le même mécanisme, s'élèveront en général graduellement de deux ordres de grandeur entiers. Ce n'est que pour des modes de mouvement particuliers que l'intensité pourra s'élever encore davantage.*

Rôle des vibrations de relation dans la mécanique, dans la théorie du son et dans celle de la lumière.

8. Les vibrations de relation peuvent, en premier lieu, être excitées facilement dans de simples mécanismes, tels, par exemple, que le pendule double, lorsqu'on y a choisi convenablement les longueurs et les masses.

Elles devront alors pouvoir être démontrées tant par l'observation du mouvement total que par l'analyse harmonique.

Nous avons vu que le nombre vibratoire d'une vibration de relation est toujours peu différent de celui d'une des vibrations principales. On a donc ici le cas bien connu de la composition de deux vibrations harmoniques dont les périodes pendant quelque temps peuvent être considérées approximativement comme égales, mais dont ensuite la différence des phases croît lentement, mais d'une manière continue, dans le même sens. En conséquence, la vibration principale sera périodiquement renforcée ou affaiblie dans une période inversément proportionnelle à la différence des nombres vibratoires et qui deviendra donc très longue lorsque ρ, le reste de relation, obtient une valeur très faible.

Or, il résulte en effet des observations de M. DE JONQUIÈRES (*Comptes Rendus*, 105 (1887) *Sur les mouvements d'oscillation simultanés de deux pendules bout à bout,* p. 23 — 27; 253—255. Voir surtout p. 26) que de pareilles périodes de longue durée se montrent dans le mouvement du pendule double. Toutefois un examen spécial devrait montrer jusqu'à quel point elles peuvent être considérées comme provenant de vibrations de relation [1]). En variant régulièrement une des masses ou longueurs du pendule on devrait observer un allongement de la période lorsqu'on approche d'une relation (10) de caractère simple, suivi d'un raccourcissement lorsqu'elle est dépassée.

9. Les vibrations du son pourront également contenir des vibrations de relation. La presque égalité de leur nombre vibratoire avec celui de la vibration principale rend toutefois difficile leur démonstration par analyse harmonique. Ici encore, les battements qu'ils produisent dans l'intensité de la vibration principale fourniront le meilleur moyen de les distinguer.

Il en est autrement des vibrations lumineuses. S'il y a du vrai dans

---

[1]) Les données plus spéciales de M. DE JONQUIÈRES ne s'accordent pas avec la supposition que les oscillations de relation jouent le rôle principal. Il est possible que les amplitudes furent soit trop grandes, soit trop petites pour les rendre suffisamment apparentes. De nouvelles recherches seraient à désirer. Il y aurait lieu alors d'avoir égard à ce que le pendule est un mécanisme d'exception pour les vibrations pseudo-octaves (voir plus loin au § 32). Il n'est pas question de vibrations pseudo-égales. C'est seulement lorsqu'on approche de la relation $nx - 3\,ny = \rho$ qu'on peut s'attendre à des vibrations de relation ayant quelque intensité.

l'opinion émise par M. le prof. V. A. JULIUS dans son mémoire: „Over de lineaire spectra der elementen''. (Verhandelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen, Tome 26, 1888) [1]), savoir que les vibrations résultantes additionnelles et différentielles, et en général les vibrations qui dépendent des puissances supérieures et des produits des amplitudes, jouent un certain rôle dans la production de spectres linéaires, il faudra admettre la possibilité que des groupes de deux, trois ou même d'un grand nombre de raies rapprochées (voir le § 18 et suivants) doivent être attribués à la présence de vibrations de relation [2]).

Quoiqu'il en soit, le meilleur moyen d'élucider les résultats, auxquels m'a conduit l'étude des vibrations de relation, et de les représenter graphiquement, m'a semblé consister à dessiner des spectres linéaires figuratifs, dans lesquels chaque raie représente une vibration harmonique spéciale et accuse par sa largeur l'intensité de cette vibration. Dans ce qui suit nous nous servirons constamment de cette représentation, même dans les termes que nous emploierons pour formuler nos résultats.

---

[1]) Voir aussi dans les Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft, Tome V, 1889, l'article „Sur les spectres de lignes des éléments''.

[2]) La manière dont se comportent ces raies dans les élévations d'intensité, — c'est-à-dire de température, — devrait décider à cet égard. Elles devront alors montrer les variations caractéristiques de leurs intensités relatives, dont il sera question dans la suite. D'ailleurs, les vibrations additionnelles et différentielles doivent également, par l'effet d'une élévation de température, croître en intensité plus rapidement que les vibrations principales. Je ne me hasarde pas à décider jusqu'à quel point les faits connus confirment ou excluent l'existence de pareilles variations d'intensité. La conclusion émise par M. H. KAYSER dans WINKELMAN's Handbuch der Physik, Tome 2, 1e Section, page 435, n'est pas favorable à l'hypothèse de M. JULIUS. D'autre part, il conviendrait bien de remarquer aussi que, si l'on admet avec M. KAYSER (p. 419) qu'une molécule gazeuse peut être considérée „comme un corps qui, abandonné à lui-même, n'est capable que d'un nombre déterminé de vibrations propres'', c'est justement *l'absence* de vibrations additionnelles et différentielles qui doit paraître un fait singulier, lorsque l'analyse harmonique peut être poussée aussi loin que le permet l'étude du spectre.

Ajoutons encore ici, que si l'on admet la justesse des vues de M. JULIUS, le voisinage de deux raies spectrales permettrait, si elles doivent être attribuées aux mêmes molécules, de conclure à l'existence d'une relation linéaire, plus ou moins compliquée, et à reste faible, entre les nombres vibratoires des vibrations principales.

Considérations de M. E. J. Routh. Limite nettement accusée dans l'influence d'une relation selon que la somme absolue des coefficients dépasse ou ne dépasse pas le nombre quatre.

10. Il me paraît utile de formuler, déjà ici, ce que je crois pouvoir considérer comme le résultat principal de mes recherches. Dans le livre de M. E. J. Routh: „Treatise on the stability of a given state of motion, particularly steady motion", London, Macmillan, 1877, on rencontre deux passages, qui tout en étant de portée plus générale, en ce qu'ils s'appliquent aussi à l'équilibre cinétique, comprennent tout ce qui, autant que je sache, a été trouvé à l'égard de l'influence de relations linéaires approchées entre les nombres vibratoires des vibrations principales. Je citerai ces passages, que l'on trouve au chapitre VII, en les modifiant légèrement pour les rendre intelligibles par eux-mêmes.

„Any small term of a high order, if its period is nearly the same as that of a principal oscillation of the system, may produce important effects on the magnitude of the oscillation." (p. 90.)

„It is only when the roots of the dynamical equation are such that a linear relation of the form:

$$p\, n_x + q\, n_y + \ldots = n_x \text{ very nearly}$$

exists, that we may expect to find important terms among the higher orders. The order of the terms to be examined will be $[p] + [q] + \ldots$, and unless this be also small, the terms will probably remain insignificant" (p. 91.) [1]).

Il nous paraîtra dans la suite, que l'expression indéterminée „unless

---

[1]) Traduction: Tout petit terme d'un ordre élevé, lorsque sa période est à peu près la même que celle d'une oscillation principale du système, peut produire des effets importants sur la grandeur de l'oscillation.

C'est seulement lorsque les racines de l'équation dynamique sont telles, qu'il existe une relation de la forme

$$p\, n_x + q\, n_y + \ldots\ldots = n_x \text{ à très peu près,}$$

que nous pouvons nous attendre à trouver des termes importants parmi les ordres supérieurs. L'ordre des termes à examiner sera $[p] + [q] + \ldots$ et à moins que ceci ne soit également petit les termes resteront probablement insignifiants.

this be also small" peut être précisée par l'indication d'un nombre défini. En effet, il existe une limite nettement définie entre l'influence probable d'une relation telle que (10), — qui ne diffère que dans la forme de la relation formulée par ROUTH, — selon qu'on a $S_1 \leq 4$, ou $S_1 > 4$. Dans le *second* cas, en effet, les vibrations de relation les plus fortes ne dépasseront pas l'ordre h^{S_1-3}. Des deux côtés de chaque raie représentant une vibration principale il s'en montrera une, due à une vibration de relation, qui pourra s'élever jusqu'à cet ordre de grandeur. Les autres resteront limitées à des intensités encore inférieures. Dans le *premier* cas, au contraire, lorsque l'intensité augmente, les vibrations de relation continueront, *en général*, de croître jusqu'à ce qu'elles soient devenues du même ordre de grandeur que les vibrations principales. Aux deux côtés de chaque vibration principale se montreront, dans le spectre, à intensités croissantes de nombreuses raies, qui doivent leur origine à des vibrations de relation. Au commencement disposées à des distances égales et décroissant rapidement en intensité à mesure qu'elles sont plus éloignées de la vibration principale, elles deviendront, — tandis que de nouvelles raies surgissent continuellement, — de plus en plus égales en clarté tant entre elles qu'à l'égard de la vibration principale. En même temps, les distances deviendront de plus en plus inégales et dépendantes du mode de mouvement précis, de sorte que, si le mécanisme est assujetti à de nombreuses secousses, qui ont pour effet de faire varier à chaque instant ce mode de mouvement, les raies s'élargiront et finiront par se confondre. Dans un tel mécanisme le résultat final sera ainsi une bande s'évanouissant lentement vers les bords. Toutefois, aussitôt que les raies de relation seront devenues en clarté du même ordre que la raie principale, les développements en série (1) perdront leur validité, et le mouvement du mécanisme ne pourra être déduit que de calculs dans lesquels on applique les équations de mouvement complètes en excluant les approximations.

D'ailleurs, chacun des cas $S_1 = 2$, $S_1 = 3$, $S_1 = 4$ présente des particularités spéciales.

Pour pouvoir démontrer et définir plus exactement ces conclusions, il sera nécessaire de distinguer des vibrations de relation d'espèces et degrés différents.

LES TROIS ESPÈCES DE VIBRATIONS DE RELATION.

11. Revenant aux considérations du § 4 on se convaincra facilement, qu'il y a à distinguer deux espèces de vibrations de relation, savoir celles, pour lesquelles la somme absolue des coefficients sous le signe cosinus, $S = [p] + [q] + ..$, est égale à $S_1 - 1$, et celles où elles est égale à $S_1 + 1$.

A la première espèce (en considérant de nouveau p_1 comme positif) appartient le cas:

(22) $$p = p_1 - 1 ; q = q_1 ; r = r_1 ; \ldots\ldots$$

à la seconde le cas:

(23) $$p = p_1 + 1 ; q = q_1 ; r = r_1 ; \ldots\ldots$$

Ainsi, des deux côtés de chaque vibration principale, prenant part à la relation (10), il se présente à la distance ρ une vibration de relation. Tant que l'intensité du mouvement est faible elles sont inégales en ordre de grandeur, celle de la première espèce est de l'ordre $h^{S_1 - 1}$, celle de la seconde de l'ordre $h^{S_1 + 1}$:

Lorsque toutefois l'intensité augmente l'une et l'autre approchent de l'ordre $S_1 - 3$.

Pour la première espèce cela résulte immédiatement de ce qui est dit au § 6. Pour s'en convaincre à l'égard de la seconde il suffira de remarquer que, dans l'équation correspondant à (15)

(24) $$\xi_{p_1+1, q_1, r_1 \ldots} \quad \alpha_{p_1+1, q_1, r_1 \ldots} = P_{p_1+1, q_1, r_1 \ldots},$$

le second membre comprendra un terme, qui doit son existence au développement de l'expression:

(25) $$cos^2 \varphi \;.\; cos\,((p_1 - 1)\,\varphi + q_1\,\psi + \ldots).$$

Ce terme contiendra $h_1{}^{S_1 + 1}$. Mais comme à sa composition a contribué un terme se rapportant à une vibration de relation de la première espèce, on a déjà divisé une fois par la petite valeur $\xi_{p_1 - 1, q_1, r_1 \ldots}$ de l'équation (15). Pour calculer $\alpha_{p_1 + 1, q_1, r_1 \ldots}$ il faut, d'après (24), diviser maintenant de nouveau par une quantité semblable, et comme ces deux diviseurs, lorsque l'intensité augmente, deviennent de l'ordre h^2, l'accroissement total en valeur de $\alpha_{p_1 + 1, q_1, r_1 \ldots}$ devra finalement atteindre *quatre* ordres entiers.

12. Les deux raies de relation, situées dans le spectre aux deux côtés de chaque vibration principale prenant part à la relation, quoique d'abord de clartés fort inégales, obtiendront donc finalement des clartés à peu près du même ordre de grandeur. En même temps la raie la plus forte au début, qui appartient à la vibration de relation de la première espèce, ne sera pas partout dans le spectre située du même côté de sa vibration principale. Elles suivront en ceci la règle suivante assez simple: pour les vibrations principales qui dans la relation (10) sont affectées de coefficients de même signe elles se montreront du même côté, pour les autres du côté opposé. Il est à remarquer que ces coefficients ne peuvent pas *tous* être de même signe.

13. En dehors de ces deux espèces de vibrations de relation il convient d'en distinguer une *troisième*, comprenant celles situées dans le voisinage de vibrations principales qui n'entrent *pas* dans la relation. Car, chez chacune de ces dernières, il doit encore se présenter des vibrations de relation.

En effet, soit n_u le nombre vibratoire d'une telle vibration. Il est clair que les termes

$$(26) \qquad \alpha_{p_1, q_1, \ldots\ldots, \pm 1} \cos (p_1 \varphi + q_1 \psi + r_1 \chi + \ldots\ldots \pm \upsilon)$$

pourront également fournir des vibrations de relation, puisqu'on a (comparez § 4)

$$(27) \quad (p_1 n_x + q_1 n_y + \ldots\ldots \pm n_u)^2 - n_u^2 = \pm 2 n_u \rho \pm \rho^2.$$

Il est en même temps facile de reconnaître que ces termes, d'ordre h^{S_1+1} au début, pourront, de même que les termes de relation de la seconde espèce, croître jusqu' à l'intensité h^{S_1-3}.

Chaque vibration principale n'entrant pas dans la relation sera donc accompagnée des deux côtés d'une vibration de relation, qui se comporte comme celles de la seconde espèce.

14. Mentionnons enfin déjà ici, en quelques mots applicables dans tout ce qui suit, ce qui arrive par rapport aux distances des vibrations de relation à la vibration principale. A l'origine, — c'est-à-dire, lorsque l'intensité est encore faible, — ces distances se trouvent presqu'entièrement déterminées par le reste de relation; elles sont donc égales pour les diverses vibrations principales, du moins lorsque le spectre est dessiné de telle manière que les distances des raies sont proportionnelles aux différences des nombres vibratoires. Cependant pour chacune d'elles en-

trent aussitôt en jeu des termes de correction différents, d'ordre h^2, dépendants de A, B, C ... c'est-à-dire du mode du mouvement.

Un changement répété ou continuel dans le mode de mouvement produira donc un élargissement tant de la raie principale (pour laquelle le terme de correction existe également) que des raies de relation. Dans le cas contraire, les distances subiront des accroissements ou diminutions assez irrégulières. *A l'approche de l'état final, lorsque les vibrations de relation atteignent leur valeur maximale, les corrections, dépendant de* σ, τ, ..., *deviennent de même ordre que la distance initiale* ρ. L'élargissement qui a lieu dans le cas d'un changement continuel du mode de mouvement, conduira donc alors à une fusion des raies de relation avec les raies principales.

Vibrations de relation de degré supérieur.

15. Il est clair que la relation

$$(10) \qquad p_1\, n_x + q_1\, n_y + \ldots . = \rho$$

multipliée par un certain nombre de grandeur médiocre k, donne lieu à une nouvelle relation

$$(28) \qquad k\, p_1\, n_x + k\, q_1\, n_y + \ldots . = k\, \rho$$

qui, de son côté, fait naître de nouvelles vibrations de relation. *Nous les désignerons comme vibrations de relation du degré k.*

Ces vibrations de relation de degré supérieur produiront dans le spectre des raies situées respectivement à des distances 2ρ, 3ρ .... $k\rho$ .... etc. des deux côtés des raies principales et qui, de même que celles du premier degré, devront être distinguées en trois espèces. Cependant, à mesure que k augmente, elles perdront à la longue le caractère de vibrations de relation, ce qui fera disparaître de plus en plus l'élévation anormale de l'intensité.

En laissant de côté, pour le moment, cette dernière circonstance, nous nous bornerons actuellement à déterminer jusqu'à quel ordre de grandeur peuvent s'élever les termes qui correspondent aux vibrations de relation de l'ordre k.

Il est clair d'abord que ce qui a été dit aux §§ 11 et 13 s'applique

également aux vibrations de relation de degré supérieur. Les trois espèces monteront donc à un même ordre de grandeur lorsque l'intensité du mouvement augmente. En remarquant maintenant de plus que dans la composition de $P_{k p_1 - 1, k q_1, \ldots}$ de l'équation conforme à (15), il entrera des termes résultant d'autres qui produisent des vibrations de relation de seconde espèce de degré immédiatement inférieur, on reconnaîtra sans peine que pour chaque degré suivant l'élévation anormale en grandeur pourra monter de quatre ordres entiers.

Les vibrations de relation de la première espèce de degré k, dont l'ordre de grandeur, tant que k est petit, est représenté d'abord par $h^{k S_1 - 1}$, pourront donc monter à un ordre de grandeur représenté par

$$h^{k S_1 - 1 - 4(k-1) - 2} = h^{k S_1 - 4k + 1} \tag{29}$$

Ainsi: *Lorsque dans une relation* (10) *la somme absolue des coefficients S_1 est > 4, les vibrations de relation, à intensité croissante du mouvement, demeureront cependant d'autant plus faibles que leur degré est plus élevé.*

Pour $S_1 \leqq 4$, au contraire, les vibrations de relation de divers degrés continueront de croître en intensité relative, jusqu'à ce qu'elles aient atteint le même ordre de grandeur que les vibrations principales.

16. Ainsi se trouve démontrée l'existence de la limite nettement définie, mentionnée au § 10, entre les cas $S_1 > 4$ et $S_1 \leqq 4$.

Dans le *premier cas* il se montrera, dans le spectre figuratif, des deux côtés de la raie principale, des raies faibles, qui tout en augmentant leur clarté à intensité croissante, restent toutefois de plus en plus faibles à mesure qu'elles se trouvent plus éloignées de la vibration principale.

Dans le *second cas*, au contraire, l'intensité croissante fait naître une espèce de spectre à raies disposées en forme de grille, dans lequel la diminution de clarté selon les distances croissantes de la raie principale, n'a lieu que lentement, n'étant causée, comme nous l'avons vu, que par l'accroissement du reste de relation avec la distance, ce qui fait disparaître graduellement le caractère propre des vibrations de relation.

D'ailleurs, il peut exister des exceptions dans des mécanismes et des modes de mouvement spéciaux. Nous l'avons déjà remarqué au § 6 pour les modes de mouvement spéciaux, quant à l'autre cas nous montrerons dans la suite plus spécialement qu'il existe des mécanismes, pour lesquels les vibrations de relation suivent d'autres règles.

17. Quoiqu'il semble suivre de la formule (29) que pour $S_1 < 4$

les vibrations de relation, à intensité de mouvement suffisante, pourraient *dépasser* les vibrations principales en ordre de grandeur, l'examen plus spécial des cas $S_1 = 3$, et $S_1 = 2$ montrera que cette conclusion est inexacte.

D'ailleurs, déjà avant que l'état de mouvement soit atteint pour lequel les vibrations de relation sont devenues du même ordre de grandeur que les vibrations principales, les développements en séries (1) sur lesquels reposent toutes nos conclusions, ont perdu leur validité. Un tel état doit donc être considéré comme un état limite, dont toutefois on peut approcher de très près, et qui montre en même temps, jusqu'à quel point la voie que nous avons suivie peut servir à retracer les phénomènes qui se présentent à intensité croissante. Aux intensités supérieures elle est en défaut. Si, pour des mécanismes déterminés, d'autres calculs permettent peut-être de découvrir ce qui arrivera, ils devront soit se baser sur d'autres développements en séries, soit effectuer les intégrations sous forme finie.

Après cette remarque générale nous allons examiner plus spécialement d'abord le cas $S_1 > 4$, puis les cas $S_1 = 4$, 3 et 2.

Examen du cas $S_1 > 4$. Phénomènes dans le spectre.

18. Pour le cas $S_1 > 4$ nous avons peu de chose à ajouter à ce qui a été dit dans les paragraphes précédents. Un aperçu sommaire des résutats obtenus est fourni par les figures 1 *a, b, c,* [1]) représentant, au moyen de spectres figuratifs, l'état du mouvement pour trois intensités différentes.

Dans la fig. 1, *a* les vibrations sont encore très faibles, les vibrations principales sont les seules qui donnent lieu à des raies visibles. Nous en avons dessiné trois; desquelles nous supposons que celle de droite et celle du milieu sont impliquées dans la relation avec des coefficients de signes contraires, tandis que celle de gauche ne l'est pas.

Dans la figure 1, *b* les vibrations de relation du premier et du second degré des deux côtés des vibrations principales sont déjà visibles pour

---

[1]) Voir la planche vis-à-vis de cette page.



Fig. I. Vibrations de relation à somme absolue des coëfficients dépassant le nombre 4.



Fig. 2. Vibrations pseudo-octaves.



Fig. 3. Vibrations pseudo-identiques.

chacune d'elles, dans les deux de droite on voit de plus les raies du troisième degré, première espèce.

La figure 1, *c* représente l'état limite. Les vibrations de relation de même degré ont toutes atteint ici un même ordre de clarté. On doit, de plus, se figurer les raies déplacées d'une manière irrégulière sur des distances de même ordre que celles des raies dans le dessin et dépendant du mode de mouvement du mécanisme.

Les lettres placées au dessus des raies de la figure 1, *c* indiquent: H une vibration principale, R_k, r_k et r'_k des vibrations de relation du degré k et, dans l'ordre cité, de la première, deuxième et troisième espèce.

Les nombres immédiatement au dessus des lettres indiquent l'ordre de grandeur initial, les nombres supérieurs sont ceux de la limite à laquelle ils peuvent approcher, les uns et les autres relativement à la vibration principale et déterminés par la puissance correspondante de h.

Examen du cas $S_1 = 4$.

19. Ce cas également n'exige plus de considérations spéciales. On n'a pas tracé le spectre correspondant. Les deux premiers seraient semblables à ceux des figures 1, *a* et *b*. Le cas limite, comme nous l'avons décrit au § 16, produit un spectre à grille; en effet, pour $S_1 = 4$ tous les nombres $S_1 - 3$, $2\,S_1 - 7$, $3\,S_1 - 11$ etc. deviennent égaux entre eux.

Examen du cas $S_1 = 3$. Vibrations pseudo-additionnelles et pseudo-octaves.

20. La relation peut ici être de deux sortes, savoir 1°.

(30) $$n_x + n_y - n_z = \rho \text{ (vibrations pseudo-additionnelles)}$$

ou bien 2°.

(31) $$2\,n_x - n_y = \rho \text{ (vibrations pseudo-octaves).}$$

Dans les deux cas il se présente une particularité remarquable, qui appartient exclusivement au cas $S_1 = 3$. Tandis que dans tous les autres

cas (celui de $S_1 = 2$ inclus) les développements en série conservent leur validité (voir au § 6) tant que $(h/l)^2$ reste petit par rapport à ρ/n_x, c'est-à-dire tant que h/l est petit par rapport à $\sqrt{\rho/n_x}$, ici ces séries ne peuvent plus servir aussitôt que h/l est du même ordre que la valeur de ρ/n_x même. Toutefois l'état limite, au moins pour les vibrations se rapportant à la relation, malgré qu'il soit plus rapidement atteint, reste tout à fait de même nature. Les vibrations de relation, en effet, montent toutes au même ordre de grandeur que les vibrations principales; tandis que les déplacements de même ordre que celui des distances se produisent également.

Pour le faire voir il faudra d'abord considérer l'équation (20) qui maintenant, pour les vibrations de relation de première espèce, selon qu'il est satisfait à la relation (30) ou bien à (31), prend l'une des deux formes suivantes :

$$(32) \qquad \underset{0,1,-1,0\ldots}{\alpha} \quad \text{ou} \quad \underset{1,0,-1,0\ldots}{\alpha} \quad \text{ou} \quad \underset{1,1,0,0\ldots}{\alpha} = \frac{P_1 h^2}{\left(\frac{\rho}{n_x} + \sum\limits_g A^2 h^2 + \ldots\right)}$$

ou

$$(33) \qquad \underset{1,-1,0,\ldots}{\alpha} \quad \text{ou} \quad \underset{2,0,0\ldots}{\alpha} = \frac{P_1 h^2}{\left(\frac{\rho}{n_x} + \sum\limits_g A^2 h^2 + \ldots\right)};$$

En effet, il en résulte que les vibrations de relation, *première espèce*, *premier degré*, deviennent déjà de l'ordre de grandeur des vibrations principales dès que ρ/n_x atteint l'ordre de h/l.

21. Quant aux vibrations de relation, *deuxième espèce*, *premier degré*, elles sont, — comme par exemple celle qui, dans le cas de vibrations pseudo-additionnelles, est déterminée par $2\varphi + \psi - \chi$, — à l'origine de l'ordre h^4. Cependant elles ont, dans la fonction P qui les accompagne (voir l'équation (24)), des termes qui résultent de la réduction, en sommes de cosinus, des produits tels que $\cos(\varphi + \psi)\cos(\varphi - \chi)$ dont les coefficients, puisque $\varphi + \psi$ et $\varphi - \chi$ indiquent l'un et l'autre des vibrations de relation de la première espèce, contiennent dans leur dénominateur déjà deux fois un facteur de l'ordre ρ/n_x ou h/l. Comme ils doivent être divisés encore une fois par un tel facteur, ils doivent évidemment monter de l'ordre h^4 à l'ordre h.

Et quant à ce qui regarde enfin les vibrations de relation des première et seconde espèces *d'ordre supérieur*, le fait que celles-ci s'élèvent également à l'ordre h tient à ce que dans la fonction P de chaque vibration R_k

il entre un terme qui est le produit de deux facteurs, dont l'un se rapporte à une vibration principale, l'autre à une vibration r_{k-1} [1]), tandis que, également dans la fonction P de chaque vibration r_k, il entre un terme qui est le produit de deux facteurs se rapportant, l'un à une vibration de relation R_1, première espèce, premier degré, l'autre à une vibration R_k [2]). Lors donc que les vibrations du degré $k-1$ sont montées à l'ordre h, il faut que ce soit également le cas pour celles du degré k. En effet, les termes en question, qui maintenant sont de l'ordre h^2, doivent encore être divisés par un facteur d'ordre h.

Dans les vibrations de relation r'_k quelque chose de pareil n'arrive pas. Elles montreront, toutefois, dans leur fonction P des termes qui doivent leur origine à deux vibrations principales et à une vibration R_k [3]), et comme il faut diviser par un facteur d'ordre h, elles montent au degré h^2. Par conséquent elles restent en arrière d'un ordre entier auprès des vibrations de relation des première et deuxième espèces.

22. Enfin, les équations (S), qui servent à calculer les quantités $\sigma, \tau \ldots$ dont dépendent les déplacements des raies, exigent dans le cas dont nous nous occupons, un examen spécial. Il est clair que dans ces équations entrent maintenant des termes résultant de produits de la forme $\cos(\varphi + \psi)$ $\cos\psi$. Ces termes contiennent bien h^3, mais puisque $\cos(\varphi + \psi)$ correspond à une vibration R_1, ils s'élèvent, à intensité croissante, à l'ordre h^2 et comme pour calculer $\sigma, \tau, \ldots$ il faut encore diviser une fois par h, il en résulte que les quantités $\sigma, \tau, \ldots$ elles-mêmes atteignent l'ordre h. Les déplacements deviennent donc de l'ordre des distances ρ, dès que h/l est devenu de l'ordre ρ/n_x, c'est-à-dire lorsque l'état limite se trouve atteint.

23. Nous résumons maintenant de nouveau nos résultats au moyen de spectres figuratifs. Les figures 2, *a*, *b* et *c* [4]) représentent les spectres de vibration pseudo-octaves [5]).

---

[1]) Ainsi un terme avec $\cos[(k-1)\phi + k\psi - k\chi]$ provient du produit $\cos\psi . \cos[(k-1)\phi + (k-1)\psi - k\chi]$, dans lequel le dernier facteur dérive d'un r_{k-1}.

[2]) En effet, $\cos[(k+1)\phi + k\psi - k\chi]$ provient de $\cos(\phi + \psi) . \cos[k\phi + (k-1)\psi - k\chi]$.

[3]) Ainsi, par exemple, $\cos[v + k\phi + k\psi - k\chi]$ provient de $\cos v \cos\phi$ $\cos[(k-1)\phi + k\psi - k\chi]$.

[4]) Voir la planche du § 18.

[5]) Quoique les remarques des §§ 21 et 22 regardent plus spécialement la relation (30) elles peuvent, avec quelque légère modification, s'appliquer également à la relation (31), c'est-à-dire aux vibrations pseudo-octaves.

Une explication plus détaillée de ces figures nous paraît superflue. Les groupes de milieu et de droite appartiennent aux deux vibrations impliquées dans la relation.

Examen du cas $S_1 = 2$. Vibrations pseudo-identiques. [1])

24. La relation, dans ce cas, est nécessairement de la forme:

(34) $$n_x - n_y + \rho = 0.$$

Ici, cependant, disparaît la différence entre les vibrations de relation de la première et de la deuxième espèce. En effet, la vibration representée par

$$(k - 1)\,\varphi - k\,\psi$$

peut être considérée, à volonté, soit comme une vibration R_k (première espèce, degré k) soit comme une vibration r_{k-1} (deuxième espèce, degré $k - 1$).

Si l'on considère maintenant que la remarque du § 11, d'après laquelle à intensité croissante les deux espèces de vibrations de relation approchent du même ordre de grandeur, s'applique encore ici, de sorte que R_k et $r_k = R_{k+1}$ peuvent atteindre le même ordre d'intensité, il apparaîtra, qu'il se produira de nouveau un spectre à grille auquel s'en joindront, à côté des deux raies principales voisines, d'autres qui s'élèveront graduellement au même ordre de clarté.

Et de pareils spectres à grille se formeront également autour des vibrations principales qui ne participent pas à la relation. En effet, la fonction P de la vibration représentée par

$$\chi + \varphi - \psi,$$

à l'origine de l'ordre h^3, devra être divisée, dans le cas limite, par un facteur de l'ordre h^2.

---

[1]) Nous ne voulons pas taire ici la remarque, que, partant des vues de M. Julius, on devrait s'attendre a priori à voir apparaître des vibrations pseudo-identiques dans les composés de carbone et d'hydrogène dans lesquels plusieurs atomes d'hydrogène se trouvent liés à la molécule d'une manière à peu près semblable. Toutefois, les spectres à grille asymétriques que ces substances présentent en effet, peuvent difficilement être mis en accord avec la théorie suivante, qui paraît demander des spectres à grille plus symétriques.

Les figures 3, *a*, *b*, *c*, pourront éclaircir ce que nous venons de dire. Dans la figure 3, *a*, les deux raies de droite représentent les vibrations pseudo-identiques.

Vibrations de relation exacte.

25. Disons encore quelque mots sur les cas dans lesquels le reste de relation ρ (voir l'équation (10)) devient égal à zéro. Pour abréger nous désignerons la relation qui existe alors entre les nombres vibratoires par le terme „*relation exacte*", pour la distinguer du cas général auquel nous appliquerons le terme „*relation approchée*". Dans le cas des relations exactes la division indiquée dans le formule (20) pourra être effectuée en ce qui regarde h^2, de sorte que, dès le commencement, c'est-à-dire déjà aux plus faibles intensités, les vibrations de relation présenteront un ordre de grandeur anormal.

Ici encore il existe une distinction nettement définie, entre les cas $S_1 > 4$ ou $\leqq 4$.

Pour $S_1 > 4$, le mode de calcul indiqué aux § § 2 et 3 pourra être conservé, toutefois avec cette modification que les termes se rapportant aux vibrations de relation du degré k devront être rangés parmi les termes contenant $h^{k\,S_1 - 4k + 1}$ (voir la formule (29)) c'est-à-dire parmi les termes à indice $k\,S_1 - 4k + 1$.

Il en résultera toutefois que, dans les équations qui servent à calculer les coefficients appartenant aux vibrations de relation, il entrera, au lieu d'une seule inconnue comme auparavant, plusieurs inconnues à la fois. Ainsi on rencontrera dans les mêmes équations les quantités:

$$(35)\quad a^{(S_1-3)}_{p_1-1,q_1,r_1,\ldots}\ ;\quad a^{(S_1-3)}_{p_1+1,q_1,r_1,\ldots}\ ;\quad a^{(S_1-3)}_{p_1,q_1-1,r_1,\ldots}\ ;\quad a^{(S_1-3)}_{p_1,q_1+1,r_1,\ldots}\ ;\quad a^{(S_1-3)}_{p_1q_1,r_1-1,\ldots}\ ;\ \text{etc.}$$

Mais comme le nombre d'équations ainsi obtenues continue d'égaler celui des inconnues, et reste fini pour chaque indice, la solution ne trouvera pas, pour cette raison, des difficultés insurmontables et on pourra toujours obtenir un développement en série, rapidement convergente pour de faibles valeurs de h/l.

Il en est autrement dans le cas $S_1 \leqq 4$. Comme toutes les vibrations de relation d'un ordre quelconque acquièrent l'ordre de grandeur h, le

nombre d'inconnues sera, déjà pour l'indice *un*, infiniment grand, en même temps que celui des équations, tandis que, évidemment, les développements en séries y appartenant perdent leur validité en comprenant un nombre infini de termes du même ordre de grandeur.

Mécanismes d'exception.

26. Tandis qu'ainsi, en général, pour $S_1 \leqq 4$, lorsqu'il existe une relation *exacte*, les développement en séries perdent leur validité, parce qu'ils conduiraient à un nombre infini de vibrations de relation, toutes de même ordre de grandeur que les vibrations principales, il existe pourtant des mécanismes déterminés, dans lesquels, sous l'influence de forces agissant d'une manière déterminée, les vibrations de relation se comportent autrement, et n'apparaissent qu'en nombre limité, au moins pour ce qui regarde les termes de même ordre que les vibrations principales. Le mouvement du mécanisme est alors représenté, soit en entier, soit jusqu' à certain ordre de grandeur, par des développements en séries de même forme que les développements en séries (1) ou de forme semblable.

Nous désignerons ces mécanismes par le terme: *mécanismes d'exception.*

Ils se comporteront aussi d'une autre manière qu'ordinairement dans le cas où il existe des relations *approchées*, obtenues par une petite modification *soit* dans le mode d'action des forces, *soit* dans la composition du mécanisme d'exception.

En effet, lorsque l'intensité vient à croître, on pourra alors, dans les équations correspondant à (20), négliger de plus en plus les termes ρ/n_x des dénominateurs vis-à-vis des termes $\sum_g A^2 h^2$, en d'autres mots le mécanisme se comportera de plus en plus comme si l'on avait affaire à des vibrations de relation exactes.

On approchera donc de plus en plus, au lieu du spectre à grille, du spectre de la relation exacte, dans lequel chaque vibration principale sera accompagnée d'un nombre fini de vibrations de relation de même ordre de grandeur que la vibration principale.

27. De tels mécanismes d'exception se présenteront, par exemple, aussi souvent qu'il paraîtra possible de satisfaire aux équations (3), quant

aux termes jusque et y compris ceux du troisième [1]) ordre de grandeur, par une substitution telle que

$$(36)\quad \begin{cases} x = Ah\cos\varphi + A_1 h\cos[(p_1-1)\varphi + q_1\psi + ..] + A_2 h\cos[(p_1+1)\varphi + \\ \quad + q_1\psi + \ldots] + A_3 h\cos[(2p_1-1)\varphi + 2q_1\psi + \ldots] + \ldots \\ y = Bh\cos\psi + B_1 h\cos[p_1\varphi + (q_1-1)\psi + \ldots] + B_2 h\cos[p_1\varphi + \\ \quad (q_1+1)\psi + \ldots] + B_3 h\cos[2p_1\varphi + (2q_1-1)\psi + \ldots] + \ldots \\ z = Ch\cos\chi \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

dans laquelle, à côté des termes principaux, apparaît un nombre *fini* de termes de relation du premier ordre de grandeur [2]) et puis encore des termes d'ordre supérieur.

Pour le reconnaître il faut se représenter qu'on ait, laissant de côté tous les termes d'un ordre supérieur au premier, effectué la substitution dans les équations (3) et transformé en sommes les produits de cosinus. Il se produira alors trois sortes de termes qui exigent chacune une considération spéciale.

Sous la *première* sorte nous comprenons les termes dont les cosinus ne concernent ni les vibrations principales ni les vibrations de relation de l'espèce décrite dans la note 2, appartenant à l'équation correspondante (36). Il est clair, en effet, qu'à chaque équation (3) correspond plus particulièrement une équation (36).

On peut facilement faire évanouir ces termes de la première sorte en introduisant dans l'équation correspondante (36) un terme de même ordre (h^2 ou h^3) multiplié par un coefficient indéterminé, et en répétant ensuite les substitutions. Les deux premiers termes de l'équation (3) fournissent alors un nouveau terme, contenant le coefficient indéterminé, dont on peut disposer de manière à faire disparaître les deux termes.

---

[1]) Pour $S_1 = 3$, le *deuxième*; voir la note du paragraphe suivant. Les termes d'ordre supérieur au troisième (ou deuxième) ne peuvent exiger dans (36) la présence de termes de premier ordre, parce que le facteur par lequel il faut diviser est de l'ordre h^2, ou, dans le cas $S_1 = 3$, de l'ordre h.

[2]) Ces termes de relation ont la propriété, que les arguments sous le signe cosinus obtiennent justement, après addition ou soustraction des valeurs φ ou ψ ou χ, etc. qui dans la même équation appartiennent au terme principal, les coefficients de relation p_1, $q_1 \ldots$ ou des multiples égaux de ces coefficients.

28. Sous la dénomination de termes de *deuxième* sorte nous réunissons tous ceux dont les cosinus coïncident avec ceux des termes principaux et des termes de relation introduits dans l'équation (36) correspondante. Ceux-ci entreront tous dans l'équation (3) avec un facteur h^3 [1]), entre autres parce que par la substitution dans les deux premiers termes de cette équation, les termes en h disparaissent, de sorte qu'il ne reste que des termes contenant $s^{(2)}\ h^3$, $t^{(2)}\ h^3$ etc. (voir l'équation (9)).

Si, maintenant, nous égalons à zéro tous les coefficients de ces termes, nous obtiendrons justement un nombre suffisant d'équations pour exprimer toutes les quantités A_1, A_2, A_3, . . . B_1, B_2, B_3 . . . . $s^{(2)}$, $t^{(2)}$ . . ., en A, B, C, . . . Ces équations seront linéaires pour $s^{(2)}$, $t^{(2)}$, . . ., mais pas toujours pour A_1, A_2, A_3, . . . B_1, B_2, B_3 . . . . etc.

29. De cette manière nous aurions obtenu une solution générale (en ce qui regarde les termes de premier ordre) de l'équation (3), — puisque, en effet, elle contient le nombre nécessaire de constantes A, B, C, . . . λ, μ, ν . . . — si, en général, les termes de *troisième* sorte ne l'empêchaient.

Ces termes sont ceux dans lesquels entrent des cosinus qui se rapportent à des vibrations de relation non introduites dans l'équation (36) correspondante, quoique de même nature [2]) que celles qu'on y avait comprises.

Que ces termes se présenteront ordinairement, c'est ce qui apparaît dans chaque cas particulier, lorsqu'on examine quels sont les produits de cosinus qui les produisent. Ainsi, par exemple, $cos^2\ \varphi$. $cos\ [(p_1 - 1)\ \varphi + q_1\psi + \ldots]$ conduit à $cos\ [p_1 + 1)\ \varphi + q_1\ \psi \ldots]$. Si donc il avait été introduit un terme contenant $cos\ [(p_1 - 1)\ \varphi + q_1\ \psi + \ldots]$, sans qu'on eût introduit en même temps un terme contenant $cos\ [(p_1 + 1)\ \varphi + q_1\ \psi \ldots]$, un terme de cette dernière sorte se présenterait tout de même dans l'équation (3). Et de cette manière la présence de termes de relation de la première espèce conduira, en général, à la présence de termes de relation de la deuxième espèce, comme aussi (pour $S_1 \leq 4$) la présence de termes du degré k conduira à celle de degré $k+1$, et inversement.

Si maintenant on voulait tâcher de faire disparaître également ces termes de la *troisième sorte* par l'introduction, dans l'équation (3), de

---

[1]) Une exception forme encore le cas $S_1 = 3$. Pour ce cas-ci on n'a qu'à considérer jusque et y compris les termes du deuxième ordre de grandeur. En même temps, toutefois, apparaîtront alors (voir § 22) dans l'équation (9) des termes $s^{(1)}\ h$, $t^{(1)}\ h$ etc.

[2]) Comparez la seconde note de la page précédente.

nouveaux termes à coefficients indéterminés, on verrait que cela est généralement impossible, parce qu'il se produirait chaque fois de nouveaux termes de cette sorte et qu'on devrait ainsi procéder à l'infini sans atteindre le but désiré.

Dans des *cas particuliers* toutefois il pourra arriver qu'en choisissant convenablement les termes à introduire dans l'équation (36), *ceux de la troisième sorte s'évanouissent d'eux-mêmes*, après qu'on a fait disparaître, de la manière indiquée au § 28, les termes de deuxième sorte, ce qui est possible parce que le nombre d'équations est égal à celui des quantités disponibles.

On a alors affaire à un mécanisme d'exception.

30. Il importe de faire à ce sujet deux remarques.

La première est la suivante: un mécanisme ne pourra être considéré comme un mécanisme d'exception que lorsque la disparition des termes de la troisième sorte se produit pour *toutes* les valeurs de $A, B, C, \ldots$ c'est-à-dire pour *tous* les états de mouvement. [1])

La seconde consiste en ce que, pour atteindre le but désiré, il sera permis et même quelquefois nécessaire d'introduire dans les équations (36) des termes de la forme $A'h \sin [\quad]$.

On pourra toutefois omettre alors dans une de ces équations (36) les termes de cette dernière forme, parce que leur réunion avec les termes à cosinus correspondants ne produit qu'une variation dans les phases λ, μ, etc., mais si on évite de les écrire dans une de ces équations, leur introduction dans les autres équations signifiera que les phases des termes correspondants dans les diverses équations (36) ne coïncident pas toutes, ce qui dans la solution générale, contenue dans les équations (1), est bien réellement le cas.

Mécanismes symétriques.

31. Sous cette dénomination nous comprenons les mécanismes dont l'énergie cinétique et l'énergie potentielle ne changent pas lorsque toutes

---

[1]) Ceci pourrait faire douter de la possibilité d'un mécanisme d'exception, si les exemples qui existent réellement ne montraient le contraire.

les coordonnées dont elles dépendent changent de signe en conservant leurs valeurs absolues.

Dans cette définition il est sousentendu que les coordonnées ont été choisies de manière à devenir nulles dans l'état d'équilibre autour duquel les oscillations ont lieu.

Le pendule double plan, oscillant sous l'action de la pesanteur, est un exemple simple d'un tel mécanisme symétrique.

Comme la propriété indiquée ne se perd pas par une substitution homogène linéaire, elle se vérifiera aussi pour les coordonnées principales quand elle est réalisée pour un système de coordonnées donné.

De plus, elle aura pour conséquence que, dans les expressions des énergies cinétique et potentielle, tous les termes de degré impair manqueront, de même que par conséquent aussi les termes de rang pair des équations (3) tirées de

$$(37) \qquad \frac{d \, . \, \frac{\delta T}{\delta x}}{dt} - \frac{\delta T}{\delta x} + \frac{\delta V}{\delta x} = 0, \text{ etc.}$$

Si, maintenant, nous examinons les équations (1), on verra facilement qu'on peut y supprimer tous les termes pour lesquels le nombre $S = [p] + [q] + [r] + \ldots$ est pair. En effet, lorsque l'on substitue l'équation ainsi simplifiée dans l'équation (3) on n'obtiendra que des produits de sinus et de cosinus d'un nombre de facteurs impair, tandis que pour chacun de ces facteurs la somme des coefficients $p, q, \ldots$ sous le signe sinus ou cosinus est impaire. De tels produits développés en sommes ne donnent lieu de nouveau qu'à des cosinus [1]) dont les sommes des coefficients sont impaires.

On obtient ainsi les développements en séries suivants:

$$(38) \quad \left| \begin{array}{l} x = Ah \cos \varphi + \overset{(3)}{\alpha}_{010\ldots0} \cos \psi + \overset{(3)}{\alpha}_{0010\ldots0} \cos \chi \ldots . \\ \qquad\qquad + \sum\limits^{S=3,5,\ldots} \overset{(S)}{\alpha}_{p,q,r\ldots} \cos (p\varphi + q\psi + \ldots .) \\ y = \overset{(3)}{\beta}_{100\ldots0} \cos \varphi + Bh \cos \psi + \ldots\ldots\ldots\ldots \\ z = \overset{(3)}{\gamma}_{100\ldots0} \cos \varphi + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$$

[1]) Nous avons déjà indiqué au § 3 qu'il ne peut se produire des termes à sinus.

dans lesquels l'indice placé au dessus de chaque α, β, γ, fait connaître, comme toujours, la plus faible puissance de h entrant dans cette fonction.

32. Dans le cas où il existe des relations approchées où la somme S_1 des coefficients est *paire*, les équations (38) se comportent tout à fait comme les équations (1) du cas général, c'est-à-dire qu'elles conservent leur validité pour de très faibles valeurs de h, mais, en général, il se produira des coefficients anormalement grands de sorte que, à intensité croissante, les séries perdront plus tôt leur convergence.

Pour les relations exactes de cette même catégorie les séries ordinairement se modifient, comme dans le cas général, quant au plus faible exposant de h entrant dans les coefficients α, ou bien elles perdent leur validité (comme dans le cas général) pour $S_1 \leqq 4$.

Cependant on peut, à ce sujet, énoncer le théorème suivant:

Les mécanismes symétriques sont des mécanismes d'exception pour toutes les relations dans lesquelles la somme absolue des coefficients S_1 est un nombre impair.

En effet, il est clair que les vibrations de relation du premier degré (et généralement celles de degré *impair*) appartenant à une telle relation, manqueront tout à fait dans le développement en série, parce qu'elles doivent provenir de termes pour lesquels la somme des coefficients sous le signe cosinus est égale à $S_1 - 1$ ou $S_1 + 1$, c'est-à-dire est un nombre pair.

Celles de degré *pair*, au contraire, se montreront bien réellement.

De fait, ceci revient à dire que l'on peut considérer le mécanisme comme *insensible* aux relations à somme de coefficients impaire, en ayant égard toutefois à cette circonstance, qu'une relation où $S_1 = 2n + 1$ entraîne en même temps une relation où $S_1 = 4n + 2$.

Pour les mécanismes symétriques le cas $S_1 = 3$ perd ainsi le caractère spécial qui conduisait à l'apparition d'un spectre à grille, puisque $S_1 = 6$ tombe en dehors de la limite traitée au § 10.

Donc: *le pendule double est un mécanisme d'exception pour des vibrations pseudo-octaves.*

Pendule sphérique.

33. Pour le pendule sphérique ou, plus généralement, pour le mouvement d'un point matériel sous l'action de la pesanteur sur une surface de révolution à axe vertical, on a la relation exacte:

$$n_x - n_y = 0.$$

Il est donc à prévoir que les développements en séries (1), représentés maintenant par les équations (38), perdent leur validité.

C'est en effet ce qui a lieu; toutefois, conformément à ce qui a été remarqué au § 30, il est possible d'obtenir, par l'adjonction de termes à sinus, des expressions qui satisfont à l'équation (3) jusque et y compris les termes d'ordre h^3, et auxquelles il n'est donc certainement pas nécessaire d'ajouter d'autres termes du même ordre de grandeur.

Le pendule sphérique appartient donc aux mécanismes d'exception.

C'est ce que nous allons montrer plus explicitement en peu de mots.

34. En prenant pour origine d'un système de coordonnées orthogonales le point le plus bas et pour axe des Z l'axe, supposé vertical, de révolution, on peut écrire comme il suit l'équation de la surface de révolution

$$z = a\,(x^2 + y^2) + b\,(x^2 + y^2)^2 + \dots; \tag{39}$$

Donc, en posant égale à l'unité la masse du point matériel:

$$V = a\,g\,(x^2 + y^2) + b\,g\,(x^2 + y^2)^2 + \dots. \tag{40}$$

De plus, on a jusque et y compris les termes de quatrième ordre:

$$T = \tfrac{1}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \tfrac{1}{2}\left[(1 + 4\,a^2 x^2)\,\dot{x}^2 + (1 + 4\,a^2 y^2)\,\dot{y}^2 + 8\,a^2\,x\,y\,\dot{x}\,\dot{y}\right]; \tag{41}$$

Les équations de Lagrange, en y comprenant encore les termes du troisième ordre, deviennent donc:

$$(42)\ldots\ldots \left\{ \begin{aligned} &\ddot{x} + 2\,a\,g\,x + 4\,b\,g\,x^3 + 4\,b\,g\,x\,y^2 + 4\,a^2\,x\,\dot{x}^2 + 4\,a^2\,x\,\dot{y}^2 + \\ &\qquad + 4\,a^2\,x^2\,\ddot{x} + 4\,a^2\,x\,y\,\ddot{y} = 0, \\ &\ddot{y} + 2\,a\,g\,y + 4\,b\,g\,y^3 + 4\,b\,g\,y\,x^2 + 4\,a^2\,y\,\dot{y}^2 + 4\,a^2\,y\,\dot{x}^2 + \\ &\qquad + 4\,a^2\,y^2\,\ddot{y} + 4\,a\,y\,x\,\ddot{x} = 0. \end{aligned} \right.$$

On peut satisfaire à ces équations, en posant [1]):

$$x = Ah\,cos\,\varphi + Bh\,cos\,\psi + \dots, \tag{43}$$

$$y = Ah\,sin\,\varphi - Bh\,sin\,\psi + \dots, \tag{44}$$

---

[1]) Il en résulte que dans le spectre du pendule sphérique apparaîtront comme lignes d'intensités maxima deux raies, qui, situées très près l'une de l'autre, s'écarteront lentement à intensité croissante du mouvement, et au contraire approcheront de plus en plus à la coïncidence à mesure que l'intensité diminue.

(45) $\varphi = \sqrt{2ag}\,(1 + p\,h^2)\,t + \lambda;\ \psi = \sqrt{2ag}\,(1 + q\,h^2)\,t + \mu;$

où, dans (43) et (44) on n'aura pas besoin d'ajouter d'autres termes de l'ordre h^2 [1]).

Pour le vérifier, posons:

(46) $u = Ah\ cos\ \varphi - Bh\ cos\ \psi;\ v = Ah\ sin\ \varphi + Bh\ sin\ \psi.$

Nous pouvons alors remarquer qu'on aura, en première approximation:

(47) $\dot{x} = -\sqrt{2ag}.\,v;\ \dot{y} = \sqrt{2ag}.\,u;\ \ddot{x} = -2agx;\ \ddot{y} = -2agy.$

On peut appliquer, dans l'équation (42), cette approximation en toute sécurité aux termes du troisième ordre; on obtient ainsi:

(48) $$\begin{cases} \ddot{x} + 2agx + 4g(b - 2a^3)\,x\,(x^2 + y^2) + 8a^3gx\,(u^2 + v^2) = 0, \\ \ddot{y} + 2agy + 4g(b - 2a^3)\,y\,(x^2 + y^2) + 8a^3gy\,(u^2 + v^2) = 0. \end{cases}$$

Or, on a de plus:

(49) $x^2 + y^2 = (A^2 + B^2)\,h^2 + 2\,AB\,h^2\,cos\,(\varphi + \psi),$

(50) $u^2 + v^2 = (A^2 + B^2)\,h^2 - 2\,AB\,h^2\,cos\,(\varphi + \psi).$

Multiplions ces expressions par x et y, et remarquons en même temps que l'apparition de termes à $cos\,(2\varphi + \psi)$ et $cos\,(\varphi + 2\psi)$ nous peut être indifférente parce qu'ils ne conduisent pas à des vibrations de relation [2]), de sorte qu'ils peuvent être écartés en ajoutant à (43) et (44) des termes de troisième ordre. On trouvera

(51) $$\begin{cases} x\,(x^2 + y^2) = A\,(A^2 + 2\,B^2)\,h^3\,cos\,\varphi + B\,(2\,A^2 + B^2)\,h^3\,cos\,\psi + .., \\ y\,(x^2 + y^2) = A\,(A^2 + 2\,B^2)\,h^3\,sin\,\varphi - B\,(2\,A^2 + B^2)\,h^3\,sin\,\psi + .., \\ x\,(u^2 + v^2) = \qquad A^3\,h^3\,cos\,\varphi \qquad + \qquad B^3\,h^3\,cos\,\psi + .., \\ y\,(u^2 + v^2) = \qquad A^3\,h^3\,sin\,\varphi \qquad - \qquad B^3\,h^3\,sin\,\psi + ..., \end{cases}$$

De plus on a, jusque et y compris le troisième ordre:

(52) $$\begin{cases} \ddot{x} = -2agx - 2\,Ap\,.\,2\,ag\,.\,h^3\,cos\,\varphi - 2\,Bq\,.\,2\,ag\,.\,h^3\,cos\,\psi, \\ \ddot{y} = -2agy - 2\,Ap\,.\,2\,ag\,.\,h^3\,sin\,\varphi + 2\,Bq\,.\,2\,ag\,.\,h^3\,sin\,\psi. \end{cases}$$

Si l'on substitue tout ceci dans l'équation (48) et que l'on égale à

---

[1]) De pareils termes ne peuvent pas naître, comme nous l'avons remarqué déjà au § 27, de termes d'ordre supérieur au troisième.

[2]) La non-apparition de termes à $cos\,(2\varphi - \psi)$ et $cos\,(\varphi - 2\psi)$, qui de leur côté appartiennent aux vibrations de relation, est la cause même du succès de la substitution.

zéro chacun des coefficients de $\cos\varphi$, $\cos\psi$, $\sin\varphi$, $\sin\psi$, les quatre conditions ainsi obtenues coïncident deux à deux, de manière qu'il reste :

$$a p + (2 a^3 - b)(A^2 + 2 B^2) - 2 a^3 A^2 = 0,$$
$$a q + (2 a^3 - b)(2 A^2 + B^2) - 2 a^3 B^2 = 0;$$

donc

$$(53)\ldots\ldots\ldots\ldots \left\{ \begin{aligned} p &= \frac{b}{a} A^2 - \left(4 a^2 - \frac{2 b}{a}\right) B^2, \\ q &= \frac{b}{a} B^2 - \left(4 a^2 - \frac{2 b}{a}\right) A^2. \end{aligned} \right.$$

35. Nous avons ainsi démontré ce que nous avions posé. On vérifie facilement comme il suit que, de cette manière, on a obtenu l'ellipse tournante bien connue.

En posant

$$(54)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \left\{ \begin{aligned} \tfrac{1}{2}(p+q)\sqrt{2 a g}.\,h^2 &= \eta \\ \tfrac{1}{2}(p-q)\sqrt{2 a g}.\,h^2 &= \omega \end{aligned} \right.$$

on peut, en ayant égard à (45), écrire comme il suit les équations (43) et (44) :

$$(55) \left\{ \begin{aligned} x &= A h \cos\left[(\sqrt{2 a g} + \eta) t + \omega t + \lambda\right] + B h \cos\left[(\sqrt{2 a g} + \right. \\ &\qquad\qquad \left. + \eta) t - \omega t + \mu\right], \\ y &= A h \sin\left[(\sqrt{2 a g} + \eta) t + \omega t + \lambda\right] - B h \sin\left[(\sqrt{2 a g} + \right. \\ &\qquad\qquad \left. + \eta) t - \omega t + \mu\right]; \end{aligned} \right.$$

ou, en développant,

$$(56)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \left\{ \begin{aligned} x &= x' \cos\omega t - y' \sin\omega t, \\ y &= x' \sin\omega t + y' \cos\omega t; \end{aligned} \right.$$

dans lesquelles

$$(57) \left\{ \begin{aligned} x' &= A h \cos\left[(\sqrt{2 a g} + \eta) t + \lambda\right] + B h \cos\left[(\sqrt{2 a g} + \eta) t + \mu\right], \\ y' &= A h \sin\left[(\sqrt{2 a g} + \eta) t + \lambda\right] - B h \sin\left[(\sqrt{2 a g} + \eta) t + \mu\right]. \end{aligned} \right.$$

Nous pouvons donc considérer x' et y' comme des coordonnées d'un système d'axes tournant avec la vitesse ω.

Mais comme en (57) tous les termes appartiennent à une même période harmonique, ces équations représentent une ellipse qui tourne avec les axes des coordonnées.

De plus, il résulte de

$$(58)\quad x'^2 + y'^2 = (A^2 + B^2)\,h^2 + 2\,A\,B\,h^2 \cos\left[2\,(\sqrt{2\,ag} + \eta)\,t + \lambda + \mu\right],$$

que le demi grand axe et le demi petit axe sont égaux respectivement à $(A + B)\,h$ et $(A - B)\,h$, si nous regardons, ce qui n'est pas une restriction, A et B comme positifs et $A > B$.

En introduisant comme A_1 et B_1 ces deux demi-axes, on aura:

$$(59)\qquad \omega = \tfrac{1}{2}\,(p - q)\sqrt{2\,ag}\,.\,h^2 = \left(2a^2 - \frac{b}{2a}\right)(A^2 - B^2)\sqrt{2\,ag}\,.\,h^2 = \\ = \left(2a^2 - \frac{b}{2a}\right)A_1\,B_1\sqrt{2\,ag}.$$

Dans le cas spécial du pendule sphérique on a

$$(60)\qquad a = \frac{1}{2\,l};\; b = \frac{1}{8\,l^3};$$

donc, en désignant par $T = \pi\,\sqrt{l/g}$ la durée d'une oscillation:

$$(61)\quad \omega = \frac{3}{8}\cdot\frac{A_1}{l}\cdot\frac{B_1}{l}\cdot\sqrt{2\,ag} = \frac{3}{8}\cdot\frac{A_1}{l}\cdot\frac{B_1}{l}\cdot\sqrt{g/l} = \frac{3\pi}{8}\cdot\frac{A_1}{l}\cdot\frac{B_1}{l}\cdot\frac{1}{T},$$

résultat bien connu.

Amsterdam, 29 juillet 1897.

SUR LA FORMATION DES PEROXYDES DE BENZOYLE, DE PROPIONYLE ET D'ACÉTYLE SOUS L'INFLUENCE DE L'OXYGÈNE ACTIF

PAR

W. P. JORISSEN.

INTRODUCTION.

M. E. ERLENMEYER jun. [1]) a observé que si l'on expose à l'air un mélange d'aldéhyde benzoïque, d'anhydride acétique et de sable, on perçoit nettement, outre l'odeur de l'anhydride acétique, l'odeur de l'ozone. Au bout de trois jours, l'auteur trouva le sable desséché et répandant une forte odeur d'ozone; la présence de ce corps se laissait d'ailleurs déceler par le papier d'amidon ioduré [2]). Après avoir à diverses reprises soumis le sable à l'extraction par l'éther chaud, et fait évaporer la solution, il obtint une substance qui, l'acide benzoïque ayant été enlevé au moyen d'une solution froide de carbonate de soude, fut reconnue être du peroxyde de benzoyle. Voici les rapports quantitatifs les plus favorables à l'expérience: 2 gr. d'aldéhyde benzoïque, 4 gr. d'anhydride acétique et 50 gr. de sable un peu grossier. Le sable n'a d'autre objet que d'augmenter la surface du liquide. L'anhydride acétique peut être remplacé par l'anhydride benzoïque, mais non par l'acide acétique glacial, le benzol, l'éther, l'éther benzoïque. L'aldéhyde benzoïque et l'anhydride acétique ne donnèrent que de l'acide benzoïque, l'aldéhyde benzoïque et le sable donnèrent, — avec dégagement de chaleur — le même acide. M. ERLENMEYER fait remarquer ce qui suit: „Die Bildung des Superoxyds wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch das in so grosser Menge auftretende Ozon hervorgebracht. Eine Erklärung dieser starken

---

[1]) *Berl. Ber.* Bd. 27. p. 1959. 1894.

[2]) MM. ENGLER et WILD (*Berl. Ber.* Bd. 30, p. 1679. 1897) ne purent déceler, ni par l'odeur ni par les réactifs, la formation d'une quantité appréciable d'ozone, lors de ce phénomène d'oxydation.

Ozonbildung unter den angegebenen Bedingungen lässt sich aber vorläufig nicht geben". Il ajoute: „Versuche mit fertigem Ozon führten bisher zu keinem Resultat". Cette dernière remarque m'a fait soupçonner que l'oxygène actif, formé lors de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, est cause de la production de peroxyde de benzoyle. Or j'ai fait voir, dans une note précédente [1]), que l'aldéhyde benzoïque, en s'oxydant, active exactement autant d'oxygène qu'il en absorbe. Afin d'examiner si la formation de peroxyde concorde quantitativement avec cette règle, j'ai fait les expériences suivantes.

Première série d'expériences.

Je me servis d'un appareil, analogue à celui employé dans mes recherches sur la triéthylphosphine [2]), sauf cependant que l'ampoule de verre était plus grande (146,8 cm^3) et sphérique.

a. Aldéhyde benzoïque, anhydride acétique, sable, oxygène.

J'introduisis dans l'appareil, au moyen d'un entonnoir étiré en pointe effilée, 7 gr. de sable calciné. L'air fut alors remplacé par de l'oxygène purifié et desséché au moyen d'une solution de potasse, de chaux sodée et de chlorure de calcium. J'introduisis alors environ 0,6 gr. d'anhydride acétique (point d'ébullition 135—137^0 non corr.). L'ampoule fut plongée dans un grand verre rempli d'eau, et quand je pus admettre que la tension de vapeur de l'anhydride acétique avait atteint son maximum, je versai sur le sable au moyen d'une pipette 0,282 gr. d'aldéhyde benzoïque; après quoi le robinet fut aussitôt fermé [3]). La lecture de la tension s'est toujours faite à volume constant [4]).

---

[1]) *Arch. Néerl.* p. 55 du présent volume.

[2]) Voir le présent volume, p. 58, fig. 2.

[3]) La tension de vapeur de l'aldéhyde benzoïque est, d'après M. Wirkner von Torda (Inaug-Diss. Basel. 1894), 0,4 mm. à 20^0. On peut donc la négliger.

[4]) Voir p. 57.

Temps en heures	Manomètre	Tempér.	Press. barom.
0	0 mm.	12,1°	760,9 mm.
0,7	16,5	12,1	—
1,7	47,0	12,6	—
3,3	147,5	12,8	—
4,6	208,0	13,1	—
6,7	251,5	13,7	—
23,2	290,5	12,3	762,0
120	307,0	12,2	770,7
143	302,5	13,6	768,1
199	297,0	14,8	764,3

La diminution totale de tension, rapportée à $12,1^0$, est en 120 heures de 297,2, en 143 heures de 297,5, en 199 heures de 297,9 mm. L'oxydation était donc terminée. Il y avait au début, abstraction faite du volume des substances introduites dans l'ampoule, 143,3 cm^3 à $12,1^0$ et 760,9 mm. ou 137,4 cm^3 à 0^0 et 760 mm. L'aldéhyde benzoïque pouvait absorber, en passant à l'état d'acide, 37,2—38,1 mg. d'oxygène [1]) ou 26,0 à 26,6 cm^3 à 0^0 et 760 mm. La diminution correspondante de tension (x) se tire de l'équation:

$$\frac{143,3}{1+12,1.0,00366}\cdot\frac{760,9-x}{760}=137,4-26,0 \text{ (à } 26,6);$$

d'où $x = 144$ à 147 mm.

La diminution de tension que réclamerait la formation de peroxyde de benzoyle est une et demie fois plus grande, c'est à dire 216 à 220,5 mm. La diminution de tension observée (298 mm.) est deux fois plus grande que la diminution de tension calculée pour la formation d'acide benzoïque.

L'expérience terminée, le sable fut soumis à l'extraction par l'éther, la solution fut évaporée et le résidu traité par une solution de carbonate de soude, afin d'enlever l'anhydride et l'acide acétiques et l'acide benzoïque. La substance demeurée insoluble fut desséchée sur le chlorure de calcium. Le point de fusion était 95^0; il y avait en même temps dé-

[1]) 0,1 gr. = 13,2 à 13,5 mg. d'oxygène; voir le présent volume p. 68.

gagement de gaz. Après recristallisation de la solution éthérée, ce qui donne de petits cristaux bien constitués [1]), le point de fusion était 103° (noncorr.). M. BRODIE [2]) donne pour le peroxyde de benzoyle 103,5°.

b. Aldéhyde benzoïque, anhydride acétique, oxygène, pas de sable.

J'introduisis dans l'appareil 0,55 gr., d'anhydride acétique et 0,2667 gr. d'aldéhyde benzoïque (même substance que plus haut).

Temps en heures	Manomètre	Tempér.	Press. barom.
0 [3])	0 mm.	19,1°	759,9 mm.
1,3	7,0	12,2	„
17,6	71,5	17,1	760,1
22,4	145,0	18,1	759,7
25,2	192,5	„	„
30,0	221,5	„	759,2
47,8	265,5	„	756,1
73	271,9	18,2	754,8
97	266,8	20,7	750,7
115	272,5	17,6	751,0

Tension initiale 759,9 mm. à 19,1°. Tension finale 478,5 mm. à 17,6°, ou 480,9 mm. à 19,1°. La diminution de tension est donc de 279 mm. La diminution correspondant à la formation d'acide benzoïque, calculée comme dans l'expérience précédente, était de 137 à 140 mm. La diminution *observée* (279 mm.) *est le double.*

Le produit d'oxydation fut traité comme dans l'expérience précédente. J'obtins 0,17 gr. de peroxyde de benzoyle. Le point de fusion, après recristallisation de la solution éthérée, fut trouvé égal à 103° (corr.). Il y avait en même temps dégagement de gaz. Cristaux bien développés comme ci-dessus. Ce résultat n'est pas d'accord avec ce que rapporte M. ERLENMEYER (voir l'introduction).

c. Aldéhyde benzoïque, sable, oxygène, pas d'anhydride acétique.

[1]) MILLER, *Proc. Roy. Soc.* vol. 12. p. 394; EAKLE, *Zeitschr. f. phys. Chem.* Bd. 12, p. 69.

[2]) *Pogg. Ann.* Bd. 121, p. 379. 1864.

[3]) De l'heure 1,3 à l'heure 17,6 à l'obscurité pendant la nuit.

J'employai 8 gr. de sable et 0,2808 gr. d'aldéhyde benzoïque (même substance que plus haut).

Temps en heures	Manomètre	Tempér.	Press. barom.
0	0 mm.	13,7°	763,2 mm.
2,0	75,5	14,5	762,6
7,0	125,0	17,0	760,9
11,0	132,5	16,9	760,4
23,0	135,0	15,8	758,2
95	127,5	18,3	759,0

Il a été absorbé 25,5 cm^3 d'oxygène de 0° et 760 mm. ou 36,5 mgr.; c'est à dire pour 0,1 gr. 13,0 mgr. Il y a donc eu ici, comme l'a trouvé M. Erlenmeyer, simple passage à l'état d'acide benzoïque.

Deuxième série d'expériences.

J'employai une quantité nouvellement purifiée d'aldéhyde benzoïque, renfermant moins d'acide.

a. Aldéhyde benzoïque, anhydride acétique, sable, oxygène.

0,3528 gr. d'aldéhyde benzoïque, 0,65 gr. d'anhydride acétique, 7 gr. de sable. Au début 143,2 cm^3 d'oxygène de 19,1° et 762 mm.; à la fin le même volume à 18,4° et 356 mm.

La quantité d'oxygène absorbé a donc été de 0,1201 gr. ou 0,0280 gr. par 0,1 gr.

b. Aldéhyde benzoïque, anhydride acétique, oxygène.

0,298 gr. d'aldéhyde benzoïque, 0,6 gr. d'anhydride acétique. Au début: 146,2 cm^3 à 22,1° et 759,3 mm.; à la fin le même volume à 20,1° et 428,5 mm. Quantité d'oxygène absorbé: 0,0834 gr. ou 0,0280 gr. par 0,1 gr. Je récoltai 0,24 gr. de peroxyde de benzoyle.

c. Aldéhyde benzoïque, oxygène.

Au début 97,8 cm^3 (autre appareil) à 18,9° et 762 mm.; à la fin le même volume à 18,4° et 491,2 mm. Quantité d'oxygène absorbé 0,0463 gr. ou 0,0139 gr. par 0,1 gr. d'aldéhyde benzoïque.

Il a donc été absorbé, par 0,1 gr. d'aldéhyde benzoïque, dans les expériences *a*, et *b*, deux fois autant d'oxygène que dans l'expérience *c*. Ceci confirme le résultat de la première série d'expériences.

Influence de la lumière.

La grande influence qu'exerce la lumière sur la vitesse de la réaction ci-dessus décrite est démontrée par l'expérience suivante.

0,279 gr. d'aldéhyde benzoïque, 0,6 gr. d'anhydride acétique, de l'oxygène. Pendant que l'appareil se trouvait à l'obscurité, l'aldéhyde benzoïque y fut introduite (j'éclairai pendant un temps très court au moyen d'une lampe à gaz).

Temps	Manomètre	Press. barom.	Tempér.
0	0 mm.	761,2 mm.	17,4°
14h. 15min.	10,0	765,4	17,2
37 „	20,0	768,5	17,4

L'appareil fut alors placé dans la lumière diffuse bien claire.

37 h. 15 min.	30,5 mm.	—	—
37 „ 52 „	65,9	—	17,5°
38 „ 33 „	96,0	—	17,6
39 „ 20 „	126	—	17,8
41 „ 30 „	186,5	767,6 mm.	18,1
43 „ 50 „	221,5	767,2	18,5
Soir			
49 h.	243	766,1	19,1
etc.	etc.	etc.	etc.

Ainsi donc, tandis qu'à l'obscurité il y avait eu en 37 heures une diminution de pression de 13 mm. seulement, cette diminution avait été à la lumière diffuse, en 7 heures, de 200 mm.

Marche de la réaction.

M. Erlenmeyer admet trois possibilités: *a.* L'anhydride acétique ou l'anhydride benzoïque ne jouent aucun rôle chimique dans la réaction; c'est-à-dire que l'on a

$$2\,C_6H_5COH + O_2 = 2\,C_6H_5CO_2H$$
$$2\,C_6H_5CO_2H + O_3 = (C_6H_5CO)_2O_2 + H_2O + O_2.$$

b. Il se forme d'abord un produit d'addition de l'aldéhyde et de l'anhydride qui s'oxyde ensuite et se décompose sous l'influence de l'humidité de l'air en peroxyde et acide acétique.

c. Il se forme d'abord de l'acide benzoïque, qui est métamorphosé par l'anhydride acétique en anhydride benzoïque, lequel donne alors le peroxyde par oxydation.

Me rapportant au résultat de mon travail précédent, qui montre que l'aldéhyde benzoïque, dans l'oxydation lente, active exactement autant d'oxygène qu'elle en absorbe, je crois que les équations suivantes ont plus de vraisemblance:

$$2\,C_6H_5COH + 2\,O_2 = 2\,C_6H_5CO_2H + 2\,O \text{ (actif)}.$$
$$2\,(CH_3CO)_2O + 2\,O \text{ (actif)} = 2\,(CH_3CO)_2O_2$$
$$(CH_3CO)_2O_2 + 2\,C_6H_5CO_2H = (C_6H_5CO)_2O_2 + 2\,CH_3CO_2H.$$

C'est-à-dire que, la réaction terminée, on constaterait la formation à la fois de peroxyde d'acétyle et de peroxyde de benzoyle [1]).

---

[1]) MM. Engler et Wild ont récemment déterminé (*Berl. Ber.* Bd. 30, p. 1677, 897) combien de molécules de peroxyde prennent naissance, dans cette réaction, pour deux molécules d'aldéhyde benzoïque. A cet effet, la réaction terminée, ils ajoutèrent de l'acide acétique glacial, de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique dilué, et titrèrent l'iode mis en liberté au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium.

Les auteurs trouvèrent que sur deux molécules d'aldéhyde benzoïque il prend naissance deux molécules de peroxyde. Ceci concorde donc avec les équations que je donne. MM. Engler et Wild toutefois concluent aux équations suivantes:

Formation de peroxyde de propionyle.

L'expérience fut faite dans l'obscurité, dans le but de rechercher si la réaction se faisait dans ces circonstances, et afin d'empêcher une action décomposante éventuelle de la lumière.

J'introduisis dans un ballon d'un peu plus de 200 cm^3 de capacité 5 gr. de sable (pour accélérer la réaction) et une petite ampoule renfermant 0,2456 gr. d'aldéhyde propionique [1]). Puis le col fut étiré, l'air fut chassé et remplacé par de l'air sec et purgé d'anhydride carbonique, et j'introduisis 0,6 gr. d'anhydride acétique (point d'ébull. 135—137° à 757 mm.). J'opérai comme dans les expériences décrites dans mon travail précédent (expérience 4, fig. 3).

Temps en jours.	Poids	Tempér.	Press. barom.
0	51,17 g.	20,7°	768 mm.
59	126,03	18,8	760
Rempli d'eau 286,0			

Quantité d'oxygène absorbé 71,0 cm^3 à 0° et 760 mm. ou 0,1015 gr., c'est à dire pour 0,1 gr. d'aldéhyde 0,0413 gr. d'oxygène.

```
              O                                 O
             //                                //
$C_6 H_5 . C$                       $C_6 H_5 . C$
             \                                 \
              H    O    O                       O     H—O
              H  + ‖  + ‖  =                    |  +   |
                   O    O                       O     H—O
             /                                 /
$C_6 H_5 . C$                       $C_6 H_5 . C$
             \\                                \\
              O                                 O
```

```
              O                                 O
             //                                //
$CH_3 = C$                          $CH_3 = C$
             \                                 \
              O  +   H—O                        O
                      |   =                     |  + $H_2$ O.
                     H—O                        O
             /                                 /
$CH_3 = C$                          $CH_3 =$
             \\                                \\
              O                                 O
```

Voir au sujet de cette différence d'opinion *Berl. Ber.* Bd. 30. Ferienheft 1897.

[1]) Kahlbaum, deux fois fractionnée, point d'ébullition 48,5° à 759 mm.

J'opérai de même avec 0,2864 gr. de la même substance et 5 gr. de sable, mais cette fois-ci sans anhydride acétique.

Temps en jours	Poids	Tempér.	Press. barom.
0	31,89 g.	20,7^0	768 mm.
59	82,10	18,8	760
Rempli d'eau	168,5		

Quantité d'oxygène absorbée 47,5 cm^3 à 0^0 et 760 mm. ou 0,0679 gr. c'est-à-dire pour 0,1 gr. d'aldéhyde 0,0237 gr.

Il y a donc eu en présence d'anhydride acétique 1,75 fois *plus* d'oxygène absorbé.

Voici comment il faut expliquer que le rapport ici trouvé diffère du rapport 1 : 2 trouvé pour l'aldéhyde benzoïque. La tension de vapeur de l'aldéhyde propionique est très considérable, celle de l'anhydride acétique au contraire très faible (± 4 mm. à 16^0). Il y a donc beaucoup plus d'aldéhyde présente sous forme de vapeur que d'anhydride acétique. Lors de l'oxydation, l'oxygène actif formé ne trouve pas dans son voisinage suffisamment d'anhydride acétique pour donner du peroxyde d'acétyle. Il se peut d'ailleurs aussi que la vitesse d'oxydation soit plus grande en l'absence d'anhydride acétique qu'en présence de ce corps.

Leyde. Laboratoire de chimie organique de l'Université.

QUELQUES EXPÉRIENCES RELATIVES AUX RAPPORTS ENTRE LES DEUX PLIS DE LA SURFACE DE VAN DER WAALS POUR LES MÉLANGES.

PAR

J. P. KUENEN.

Comme suite à mes recherches sur les phénomènes critiques des mélanges de deux substances [1]), j'ai fait quelques nouvelles expériences. Pendant mes observations du mélange à $^3/_5$ de chlorure de méthyle sur $^2/_5$ d'acide carbonique, j'ai vu se former, sur le liquide apparaissant aux petits volumes, une petite quantité d'une seconde phase liquide, séparée de la première par un ménisque peu distinct, qui disparaissait peu à peu (ou immédiatement par agitation). Il y avait donc lieu de se demander si, sous des conditions de température et de pression convenables, trois phases stables pourraient coexister. Une coexistence de trois phases n'est pas impossible, car M. VAN DER WAALS, dans son mémoire sur la théorie des mélanges [2]), a particulièrement insisté sur la relation qu'il y a entre la situation du côté des petits volumes du point de plissement [3]) du pli gaz-liquide, et l'existence du second pli, indiquant la non-miscibilité des deux substances à l'état liquide. A proprement parler ce point de plissement P_2 appartient au second pli qui n'en forme plus qu'un seul avec le premier, tandis que le point de plissement du premier pli ne devient visible sur la courbe binodale [4]) que tout près de la température critique de l'élément le plus volatil (voir la fig. du travail de M. VAN DER WAALS, où la forme de la courbe spinodale annonce l'approche d'un second point de plissement P_1).

---

[1]) *Arch. Néerl.*, 26, pp. 369—390.
[2]) ibid 24, pp. 54—56.
[3]) Voir KORTEWEG, *Arch. Néerl.*, 24, p. 57.
[4]) Voir KORTEWEG, l. c.

Au-dessous de cette température peuvent donc exister deux points de plissement, de sorte qu'il peut coexister trois phases pour tous les mélanges dont la proportion x est comprise à l'intérieur du triangle formé par les trois phases. Lorsque la température descend au-dessous de la température critique de l'élément le plus volatil, et que par conséquent le point P_1 est situé en dehors de la surface, une coexistence de trois phases est encore possible entre certaines limites, aussi longtemps que le point de plissement P_2 n'est pas encore situé en dehors de la surface ou n'a pas disparu d'une autre façon. Nous avons alors affaire à deux substances qui ne se mélangent pas en toutes proportions à l'état liquide (comme l'éther et l'eau) et se mélangent probablement d'autant moins bien que la température est plus basse.

Pour voir si tel est le cas pour le chlorure de méthyle et l'acide carbonique, le mélange dont il a été question tantôt a été soigneusement observé. Les résultats de mes expériences antérieures prouvent que la surface des mélanges de ces deux substances n'offre pas deux points de plissement dans le voisinage de la température critique (100°—106,5°C).

Le mélange a maintenant été observé à des températures voisines du point critique de l'acide carbonique, mais ici non plus on n'a pas pu obtenir deux phases liquides stables.

Ceci n'est toutefois pas encore une preuve que le triangle n'existe pas, car il se pourrait fort bien que, vu la forte proportion de $CH_3\ Cl$, le plan ψ—v du mélange ne le traverse pas. Mais même après avoir enlevé une forte partie du $CH_3\ Cl$ le mélange n'a pas encore présenté la moindre trace de séparation en deux liquides. Même jusqu' à —35° C les deux liquides restaient miscibles en toute proportion.

Ainsi donc pour le chlorure de méthyle et l'acide carbonique le point de plissement P_2 n'apparaît pas encore au-dessus de —35° C et le point de plissement qui existe au-dessus de 31° C doit être considéré comme appartenant au premier pli, et doit donc être noté P_1, d'autant plus que, à mesure que la température se rapproche de 31°, il se déplace du côté des grands volumes et coïncide avec le point critique de l'acide carbonique à 31°.

En rapport avec cette question, il m'a semblé devoir attacher une grande importance à une observation de M. Wroblewski [1]) sur un mélange de $^5/_6$ d'acide carbonique avec $^1/_6$ d'air (le même mélange a

[1]) *Wied. Ann.* 26, pp. 134—135.

été également étudié par M. CAILLETET [1])); par compression et expansion à 0° C il a observé deux phases liquides et une phase gazeuse [2]). Si donc cette observation est correcte, la surface pour ces deux substances devrait contenir le triangle en question à la température de 0° C (où l'air peut encore être considéré comme une substance simple). Le même mélange a été à nouveau soumis à l'expérience au moyen de mon agitateur électro-magnétique [3]); il confirma tout d'abord complètement certains résultats relatifs aux phénomènes critiques des mélanges en général. Pour température critique j'obtins 19° C, pour température de plissement 15° C, et entre les deux il y avait *condensation rétrograde*. M. CAILLETET trouva d'abord [4]) 20° C pour température critique, plus tard [5]) on observa condensation même jusqu'à 25° C. La raison de ces différences considérables doit être cherchée dans les phénomènes de retard, dont j'ai déjà discuté l'influence dans mon premier travail [6]).

Toutefois tous mes efforts pour obtenir, d'accord avec l'observation de M. WROBLEWSKI, trois phases à 0° C, ont été vains; bien que très souvent un second, voire même un troisième menisque devînt visible, ces états n'étaient que transitoires et disparaissaient en agitant. Le triangle n'existe donc pas aux températures choisies.

Afin de trouver pourtant un cas où l'on pourrait s'attendre à observer le pli des deux liquides, dont l'influence se ferait peut-être même sentir entre les températures critiques des deux substances, j'ai consulté un travail de M. DEWAR [7]), qui a comprimé l'acide carbonique en présence de divers corps. Un cas, où M. DEWAR rapporte que de l'acide carbonique liquide était nettement visible au-dessus de l'autre fluide, est celui du sulfure de carbone; il n'a toutefois donné aucune indication relative aux quantités employées. J'ai repris cette expérience. Dans un tube rempli d'acide carbonique pur j'ai introduit une mince couche de CS_2. Par traitement avec du mercure et par distillation le

---

[1]) *Compt. Rend.* 90, p. 210.

[2]) M. WROBLEWSKI a observé le même phénomène en opérant avec de l'air liquéfié.

[3]) *Arch. Néerl.*, 26, p. 372.

[4]) *Compt. Rend.* 90, p. 210.

[5]) JAMIN, *Compt. Rend.* 96, p. 1451.

[6]) *Arch. Néerl.*, 26, pp. 371 et svv.

[7]) *Proc. R. S. of L.* 30, p. 538.

sulfure de carbone était devenu incolore et d'une odeur agréable; il n'attaquait plus le mercure. Par compression une deuxième couche liquide devenait visible au-dessus de CS_2, surtout aux basses températures; mais dès que l'agitateur était mis en mouvement il devenait évident que l'équilibre n'existait pas et que la miscibilité était complète; du reste dans le voisinage du ménisque des phénomènes dus au mélange étaient visibles dès l'abord. J'ai vu plus tard que THILORIER [1]) avait déjà reconnu contrairement à l'assertion de M. DEWAR que CO_2 et CS_2 sont miscibles en toutes proportions.

Ces résultats montent clairement combien est grand, dans ces expériences, l'influence du retard et combien l'agitation du mélange est nécessaire.

---

[1]) *Ann. Ch. et Phys.* 60, p. 43.

SUR LES ANOMALIES AU VOISINAGE DU POINT CRITIQUE

PAR

J. P. KUENEN.

Certains phénomènes semblent être en désaccord avec la manière simple dont ANDREWS a conçu la relation entre les états liquide et gazeux, et la signification qu'il attribue au point critique [1]). Nous citerons en premier lieu la disparition du ménisque pour d'autres volumes que le volume critique, une circonstance que M. STOLETOW [2]) attribue à la faible différence entre les indices de réfraction. Des observations précises du phénomène ont rendu cette hypothèse peu probable, car à un moment donné, indépendant de l'éclairage, la surface perd sa netteté et passe à une couche de transition, comme dans le cas de deux liquides qui se mêlent. D'ailleurs la température de la disparition du ménisque ne pourrait pas dépendre du volume, comme c'est le cas (voir plus loin).

MM. CAILLETET et HAUTEFEUILLE [3]), et CAILLETET et COLARDEAU [4]), ont conclu de leurs expériences sur une solution d'iode dans l'acide carbonique, que le liquide et la vapeur existent encore au-dessus de la température critique d'ANDREWS, mais possèdent la propriété de se mélanger en toutes proportions. Les phénomènes s'expliquent cependant parfaitement bien par la diffusion lente de l'iode à travers l'acide carbonique. Il est inutile de recourir à des différences de température, comme M. STOLETOW [5]) l'a fait.

L'hypothèse de ces expérimentateurs parut confirmée par l'expérience

---

[1]) Voir RAMSAY, *Pr. R. S. of L.* 30, p. 323.

[2]) *Physik. Revue* II Juli 1892, p. 44, 73.

[3]) *C. R.*, 92, p. 840, 1086.

[4]) *C. R.*, 108, p. 1280.

[5]) l. c. p. 63.

faite avec un tube en O [1]), sur laquelle M. PELLAT [2]) a basé sa distinction entre la température critique réelle, où les densités sont les mêmes, et les températures plus basses, auxquelles le ménisque disparaît. L'étude expérimentale du problème a été continuée par M. ZAMBIASI [3]), qui reprit et confirma d'abord avec de l'éther l'expérience du tube en O. Il trouva ensuite que la température de disparition était d'autant plus élevée que la quantité de liquide était plus petite. Par contre M. DE HEEN [4]) trouve que le ménisque disparaît à une température plus haute, lorsque le volume de la vapeur est plus petit.

Les recherches très étendues et précises de M. GOUY [5]) ont élucidé la question, parce qu'elles ont prouvé que l'on doit distinguer entre *l'état final* de la substance et les états variables qui en diffèrent. Il précipita l'établissement de l'équilibre en retournant plusieurs fois les tubes de NATTERER remplis de CO_2, et trouva ainsi que la disparition du ménisque dans l'état final s'observe entre des limites de densité très restreintes (0,438 et 0,470; densité critique de M. AMAGAT = 0,464); pour des densités en dehors de ces limites la disparition n'est possible que si l'équilibre n'est pas encore atteint [6]). Le fait que même dans l'état final la surface disparaît encore à différents volumes, et non uniquement au volume critique comme l'exige la théorie d'ANDREWS, M. GOUY [7]) l'attribue à l'influence de la pesanteur. On peut en effet se figurer parfaitement que, entre certaines limites dans le voisinage du volume critique, la surface puisse disparaître à différents niveaux dans le tube, toujours exactement *à la température critique* [8]), de telle sorte que, à l'endroit où la disparition a lieu, on ait la pression et la densité critiques.

Deux observations plus anciennes de M. DE HEEN [9]) sont d'accord avec les expériences de M. GOUY. Un tube où la surface avait disparu

---

[1]) *C. R.*, 108, p. 1284.

[2]) *Journ. de Phys.*, (3), 1, p. 225.

[3]) *Atti Acc. Linc.* (5) I, 2, p. 423.

[4]) *Bull. Ac. R. des Sc. de Belg.* (3) 24, p. 96.

[5]) *C. R.*, 116, p. 1289, June 1893.

[6]) Dans ce cas les limites du phénomène sont très larges, comme pour les expériences avec l'éther. MM. ZAMBIASI et DE HEEN ont observé les limites 2,6 et 6,2, tandis que le volume critique est de 4,0 (cm³. par gr.).

[7]) l. c. et *C. R.*, 115, p. 720.

[8]) Dans les expériences de M. GOUY aussi les températures de disparition ne différaient que fort peu; voir les points terminaux des deux courbes.

[9]) l. c. 24, p. 277 et 25, pp. 14 et 15.

fut retourné et on le laissa refroidir; un autre fut laissé dans sa première position. Dans le dernier la surface réapparaissait presque au même point où elle avait disparu, dans le premier au contraire un nuage s'étendait à travers le tube. Dans une deuxième expérience un tube fut chauffé à 35° C pendant 24 heures; lors du refroidissement un nuage remplissait tout le tube et se résolvait en une mince couche liquide sur le mercure, bien que la surface eût disparu bien plus haut. Dans le premier cas c'était donc par renversement, dans le second par la durée que l'état final était obtenu.

Avant d'avoir pris connaissance du travail de M. Gouy et des dernières expériences de M. de Heen, j'avais déjà conclu des expériences que je connaissais que les irrégularités dans la disparition du ménisque sont des phénomènes de retard [1]), et j'avais réussi à montrer, par une voie différente de celle suivie par M. Gouy, que les écarts d'avec la théorie disparaissent lorsque la substance est bien mélangée. A cet effet je fis usage de mon agitateur électro-magnétique, que j'avais déjà employé pour l'étude des mélanges [2]). Ainsi que je l'ai déjà fait observer dans mon travail, et comme l'ont prouvé les expériences de M. de Heen, le refroidissement (ou l'expansion) constitue un excellent moyen pour distinguer un état homogène d'un état non homogène. Le volume critique de mon acide carbonique, mesuré avec une certaine unité, était environ 35. Lorsque le volume était inférieur à 34 et que la substance était rendue homogène par agitation au-dessus de 31° C, un faible abaissement de température produisait, vers 31° C, un nuage à travers tout le tube, suivi de l'apparition du ménisque au sommet; pour des volumes supérieurs à 36, le trouble était suivi de la formation de la surface tout près du mercure. Les limites entre lesquelles la surface pourrait disparaître à l'état stable ne sont donc pas plus larges que 34 et 36, et cette distance est à peu près la même que celle observée par M. Gouy.

On obtiendrait sans aucun doute les mêmes résultats avec de l'éther, si l'on soignait l'établissement de l'équilibre.

Comment expliquer ce retard? Théoriquement un retard n'est possi-

---

[1]) Au volume 2,9 M. Zambiasi vit le ménisque s'élever lentement, phénomène caractéristique du retard; par refroidissement du tube en *O* on observait dans les deux branches des quantités égales ou inégales de liquide suivant que la température descendait immédiatement ou après avoir été poussée jusqu'à 196° C; etc. L'influence du temps avait déjà été remarquée par M. Ramsay.

[2]) *Arch. Néerl.*, 26, pp. 354—422.

ble chez une substance simple, que si des deux phases qui peuvent coexister, une fait encore entièrement défaut ou se forme difficilement, et l'expérience nous apprend que, aussitôt que la phase se forme, l'équilibre stable s'établit très rapidement, parfois avec explosion. Dans ce cas-ci on se trouverait en présence d'une évaporation ou d'une condensation restant régulièrement en arrière, ce qui fait songer à un phénomène de diffusion de deux substances. Nous pouvons donc admettre sans aucun doute un retard dès que nous attribuons une influence aux moindres impurités de nos substances que nous considérons comme pures [1]).

Et en effet, dans cet ordre d'idées nous trouvons aisément une explication des phénomènes. Nous ne pourrons toutefois pas perdre de vue que la grandeur de ce retard et la direction dans laquelle il agit dépendent de la nature des impuretés, d'autant plus que les unes peuvent être contenues en majeure partie dans la vapeur. D'autre part les conditions spéciales des expériences (largeur des tubes, vitesse de variation de la température, mobilité des tubes) peuvent avoir une telle influence sur les résultats, qu'un accord entre les résultats de différents expérimentateurs n'est guère probable (voir ZAMBIASI et DE HEEN) [2]).

Supposons par exemple qu'un peu d'air soit mélangé à l'éther: il sera contenu surtout dans la vapeur. Si le volume est inférieur à v_k, le liquide croîtra en volume par élévation de température, partie à cause de sa dilatation, partie à cause de la condensation de la vapeur. Mais ce dernier phénomène sera retardé par la présence de l'air, et l'équilibre ne sera atteint que lentement à mesure que l'air sera absorbé par le liquide et s'y mélangera par diffusion. Le liquide reste donc en deçà de son volume normal; la densité aussi restera en arrière.

Dans l'entretemps le tube est chauffé au-dessus de la température à laquelle tout doit être homogène, et il se peut maintenant qu'une surface libre entre les deux phases soit impossible. Nous pouvons dire que la surface de séparation disparaît dès que nous obtenons une transition continue entre les deux phases sans états instables, car ce sont ces derniers qui forment la surface de séparation [3]). Il est clair que nous fini-

---

[1]) Pour ce qui regarde l'éther, voir TAMMANN. *W. A.* 32 p. 683. M. GOUY dit l. c.: „Il y a lieu d'examiner si ces différences entre l'état final et les états variables ne sont pas dues à la présence d'un peu d'air mélangé au CO_2"; voir aussi HANNAY, *Pr. R. S. of L.* 30, pp. 478—489.

[2]) Par conséquent il est impossible de tracer la ligne de PELLAT (l. c.).

[3]) Voir V. D. WAALS. Théorie thermodynamique de la capillarité etc. *Arch. Néerl.*

rons par atteindre un tel état de transition continue, car nous approchons d'un cas ordinaire de diffusion de gaz.

Rappelons encore en premier lieu que si les impuretés sont mélangées au liquide, l'évaporation du liquide sera surtout retardée (pour des volumes plus grands que v_k); en second lieu qu'en général les impuretés seront si faibles que les écarts entre les températures de disparition seront négligeables et même qu'après diffusion l'état final ne différera pas sensiblement de l'état de pureté de la substance. Si nous songeons à tout ceci, les faits qui peuvent être déduits d'un retard de la diffusion occasionné par des impuretés s'accordent si bien avec ce qui a été observé, que nous pouvons à bon droit maintenir cette explication aussi longtemps que son insuffisance n'a pas été démontrée d'une autre façon [1]).

Et il me semble que d'autres théories pour l'explication des phénomènes critiques des substances simples sont pour le moment encore superflues.

Maintenant que nous avons établi la grande influence du retard, nous ne devons pas admettre trop tôt des conclusions qui n'ont pas été prouvées être exemptes de cette influence. L'assertion de M. DE HEEN [2]), que la densité de vapeur dépend de la quantité du liquide, ne doit pas être considérée comme démontrée. D'abord, nous ferons ressortir que ces densités de vapeur, surtout quand elles sont trouvées trop fortes, sont obtenues par division de deux petites quantités et sont par conséquent incertaines. De plus, le retard doit avoir diminué la quantité de liquide et entraîné ainsi une évaluation trop forte de la densité. L'expérience avec le tube en O [3]) aussi ne démontre pas autre chose que la lenteur avec laquelle l'équilibre s'établit; les expériences prouvent uniquement que l'influence de ce retard se fait même sentir bien au-dessous de la température critique.

---

[1]) Les détails des expériences avec le tube en O et les autres expériences citées sont aussi d'accord avec l'explication que nous venons de donner.

[2]) l. c. 24, p. 267—285.

[3]) l. c. 24, p. 278 et svv.

QUELQUES EXPÉRIENCES RELATIVES AUX ANOMALIES AU VOISINAGE DU POINT CRITIQUE

PAR

J. P. KUENEN.

Dans une communication précédente [1]) j'ai été amené à conclure que les phénomènes observés par divers expérimentateurs au voisinage du point critique ne tendent pas à faire admettre une nouvelle théorie sur les états liquide et gazeux d'une substance simple : la théorie ordinaire, que nous pouvons appeler théorie de ANDREWS—VAN DER WAALS, est en harmonie avec toutes les observations si l'on tient compte de l'influence des impuretés, du retard qu'elles produisent et de la pesanteur. Quelques nouvelles recherches sur le point critique ont été publiées depuis, dont spécialement celles de MM. BATTELLI [2]), GALITZINE [3]), et WESENDONCK [4]) méritent mention. Pour la plus grande partie elles sont les mêmes ou du même genre que celles décrites déjà par MM. ZAMBIASI, DE HEEN et GOUY, et que j'ai critiquées dans mon précédent travail [5]). Dans l'entretemps a paru une note importante de MM. RAMSAY et YOUNG [6]), qui déclarent sans restriction aucune que les anomalies ne constituent pas la manière réelle dont se comportent les corps, mais peu-

[1]) Voir ci-dessus.

[2]) *Ann. Ch. et Phys.*, (6), 29, pp. 400—432.

[3]) *Wied. Ann.*, 50, pp. 521—545.

[4]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*

[5]) Dans le travail de M. WESENDONCK on trouve par exemple une expérience dont l'explication paraît facile. Un tube de Natterer chauffé jusqu'au-dessus du point critique et donc apparemment homogène présentait des phénomènes de mélange (stries, nébulosités) dès qu'on le retournait à température constante. Si l'on considère que, par suite de la pesanteur, la densité, et s'il existe des impuretés, la composition aussi du mélange varie régulièrement d'un niveau à un autre dans le tube, le fait observé doit se montrer tout naturellement.

[6]) *Phil. Mag.*, (5), 37, pp. 215—218. Voir YOUNG, *Trans. Chem. Soc.*, 59, p. 128.

vent être expliquées complètement par des circonstances qui viennent troubler leur manière d'être naturelle (comme différences de température, impuretés, etc.) L'importance de cette note est encore rehaussée par le fait, que M. RAMSAY a été le premier à émettre une théorie nouvelle [1]) pour expliquer les irrégularités observées; maintenant en collaboration avec M. YOUNG il déclare qu'elles ont été produites par la présence d'impuretés.

Au 5me paragraphe de son mémoire, M. GALITZINE décrit une nouvelle expérience qu'il considère comme une preuve en faveur des idées nouvelles sur les phénomènes moléculaires dans les liquides et les vapeurs, spécialement celles émises par MM. DE HEEN [2]), BATTELLI [3]) et d'autres auteurs. Dans un tube en Γ il introduit deux quantités d'éther séparées par une colonne de mercure; l'une d'elles est entièrement liquide à la température ordinaire, l'autre est en partie réduite en vapeur. Ce tube est chauffé au-delà de la température critique et l'on mesure les volumes occupés par les deux quantités. Trois tubes ont été soumis à l'étude et M. GALITZINE a observé entre les deux branches de grandes différences de densité, qui diminuent à mesure que la température s'élève mais dépassent encore de 20 % à 15° ou 20° C la température critique; la plus grande densité s'observe toujours du côté du liquide, indépendamment de la hauteur relative du mercure dans les deux branches. Ces différences n'étaient pas passagères, elles ne changeaient pas dans le cours d'une heure et demie; du reste M. GALITZINE pense qu'elles ne peuvent pas être attribuées à la présence d'air, car en introduisant de l'air dans le tube du côté de la vapeur, il n'observait pas un changement considérable dans les phénomènes. A propos de cette expérience il me semble qu'il n'est pas inutile d'exposer d'une façon précise ces nouvelles idées et de voir quelle forme elles doivent prendre pour qu'elles ne soient pas en désaccord avec les expériences de MM. GALITZINE et d'autres expérimentateurs. Cela est même nécessaire, car les théories de MM. DE HEEN, BATTELLI et d'autres auteurs n'ont jamais été nettement formulées et conduisent d'ailleurs, comme nous allons le voir, à des conséquences contradictoires avec des observations qu'elles étaient censées expliquer. Si, partant de l'expérience de M. GA-

---

1) *Proc. R. Soc. of L.*, 30, p. 323.

2) *Physique Comp.*, 1888. *Bull. Ac. R. de Belg.*, passim. 24, p. 281.

3) *Ann. Chim. et Phys.*, (6). 25, p. 38; 26, p. 394; 29, pp. 239, 400.

LITZINE nous admettons comme vraie l'explication qu'il en donne, nous devons admettre en dernière analyse qu'il existe deux espèces de molécules d'éther, dont les unes sont légères et constituent en majeure partie la vapeur, les autres denses et forment la plus grande partie du liquide. Deux hypothèses sont maintenant possibles. La première, que ces deux espèces de molécules (liquidogènes et gazogènes) peuvent passer l'une dans l'autre, de sorte que les liquidogènes doivent être considérées comme agrégats de gazogènes, ainsi que l'admet M. DE HEEN [1]); nous l'appellerons hypothèse I. Elle n'est pas incompatible avec la théorie d'ANDREWS—VAN DER WAALS sous sa forme la plus large; car plusieurs observations récentes rendent probable qu'en beaucoup de cas la transformation d'une vapeur en liquide consiste en partie dans la formation de pareilles molécules complexes. La formation de ces agrégats peut déjà commencer dans l'état homogène et aura lieu surtout immédiatement au-dessus de la température critique où la variation de densité est si rapide. Mais si la forme et la démonstration de la formule de VAN DER WAALS sont sujettes à caution, il n'en est pas de même de l'existence d'isothermes, déterminées sans ambiguité, de la propriété qu'un point du diagramme p—v ne représente qu'un état d'équilibre unique avec ses p, v et T bien déterminées et une proportion bien définie de molécules simples et complexes.

Dès lors il est évident que l'hypothèse I est incapable d'expliquer le phénomène observé par M. GALITZINE, et réciproquement son observation ne peut pas confirmer cette hypothèse. Car d'après cette théorie les différences de densité observées par M. GALITZINE dans un état homogène à la même température et sous la même pression, devraient graduellement disparaître jusqu'à ce que l'état stable fût atteint où la même proportion de molécules simples et complexes existerait des deux côtés.

Le contraire a été observé par M. GALITZINE, comme il a été dit plus haut. Nous arrivons d'ailleurs à la même conclusion pour d'autres anomalies que cette hypothèse I devrait expliquer, par exemple la légère pente des lignes qui indiquent la coexistence de deux phases dans le diagramme des p-v, un phénomène bien connu, récemment encore observé par M. BATTELLI [2]), qui déduit même de ses observations la pro-

---

[1]) l. c.

[2]) *Ann. Chim. et Phys.* (6), 25, p. 66; 29, p. 242. L'opinion de M. BATTELLI,

portion de molécules complexes. L'application de la règle de thermodynamique pour déduire les phases possibles du système d'isothermes (GIBBS) doit se faire de la façon ordinaire, et à une température donnée il n'y a qu'une pression et une composition uniques possibles pour les deux phases coexistantes. En contradiction absolue avec cette même conclusion se trouve un des résultats expérimentaux de M. DE HEEN [1]), savoir la variation de la densité de la vapeur saturée avec la quantité de liquide employée, un fait qu'il considère cependant comme pleinement expliqué par la nouvelle théorie ! Il n'y a pas de preuve plus claire de la façon incomplète dont la question a été traitée théoriquement par les promoteurs des nouvelles idées [2]).

Si donc on croit nécessaire, avec MM. DE HEEN et d'autres auteurs, de recourir à l'hypothèse des molécules complexes pour expliquer les anomalies, il n'y a qu'une chose à faire, c'est de supposer que les deux espèces de molécules sont de nature différente et ne peuvent passer l'une dans l'autre. C'est ce que nous appellerons hypothèse II. D'après cette hypothèse les molécules gazogènes, provenant de la vapeur d'éther, peuvent se dissoudre dans le liquide et probablement être liquéfiées elles-mêmes; toutefois le fluide ainsi formé ne serait pas de l'éther liquide mais seulement de la vapeur condensée de densité plus faible que celle de l'éther liquide vrai. D'autre part de l'éther peut s'évaporer; toutefois la vapeur qui prend naissance n'est pas la vapeur réelle, mais simplement du liquide évaporé qui a une densité plus forte et d'autres propriétés, que l'expérimentateur apprendrait à distinguer de celles de la vapeur ordinaire. Entre ces deux extrêmes de liquide et de vapeur différentes modifications seraient possibles, obtenues par le mélange des deux sortes de molécules d'éther, et auxquelles les *lois des mélanges* seraient donc applicables. Mise sous cette forme, l'hypothèse des

---

que la courbure de la droite à ses extrémités est liée à l'allure de l'isotherme théorique (J. J. THOMSON) est aussi erronée.

[1]) l. c. 24, p. 281.

[2]) Indépendamment des questions discutées ici on pourrait se demander si l'hypothèse I n'aurait pas l'avantage d'expliquer le retard sans recourir à l'influence d'impuretés: la scission des molécules liquidogènes pourrait requérir un certain temps. Mais il faut remarquer que ce temps serait très long (car M. GOUY devait maintenir ses tubes à température constante pendant toute une semaine!) et en faveur de cette supposition il n'y a rien d'analogue à invoquer; le fait ne doit pas nous étonner au contraire, si nous le considérons comme dû à une diffusion.

deux sortes d'éther, chimiquement différentes, réussirait peut-être à expliquer certains faits observés, notamment l'expérience de M. Galitzine; mais qui serait tenté de l'admettre avec les conséquences que nous venons de voir? De ces deux espèces d'éther (et la même chose se reproduirait pour beaucoup d'autres substances) à propriétés bien tranchées, jamais rien n'a été découvert dans les expériences les plus dignes de confiance [1]; aussi MM. Ramsay et Young n'hésitent-ils pas à déclarer que les observations qui tendent à faire admettre une pareille théorie doivent être des erreurs d'expérimentation, une assertion contre laquelle MM. Galitzine et de Heen [2]) ont immédiatement protesté.

Cependant, à l'égard de l'expérience de M. Galitzine, probablement la plus surprenante de toutes, nous ne pouvons pas nous contenter d'un doute, quelque justifié qu'il soit; immédiatement après la publication du mémoire de M. Galitzine j'ai repris ses recherches pour voir dans quelles circonstances j'arriverais aux mêmes résultats que lui. Pour découvrir des différences de densité, la méthode de M. Galitzine, une méthode différentielle, me paraissait très appropriée.

Je considérais comme très important de suivre la méthode de M. Galitzine aussi fidèlement que possible et de prendre toutes les précautions nécessaires pour une expérience pure. M. Galitzine reconnaît que dans ses tubes il peut être resté un peu d'air, vu la manière dont ils ont été remplis. Cette quantité n'aura probablement pas été très petite 1° parce que jamais l'éther liquide, du côté où il n'était pas en contact avec de la vapeur, ne s'est divisé (du moins rien de tel n'a été mentionné) même quand le mercure était plus haut de ce côté, 2° parce que le phénomène n'était pas modifié par l'introduction d'une forte quantité d'air.

Dans le but d'éviter autant que possible la présence d'air et d'autres impuretés je me suis arrêté à la disposition suivante [3]). Le tube en *U*, (*F* sur la fig.) (diamètre intérieur ± 3,5 mm.) est fermé d'un côté

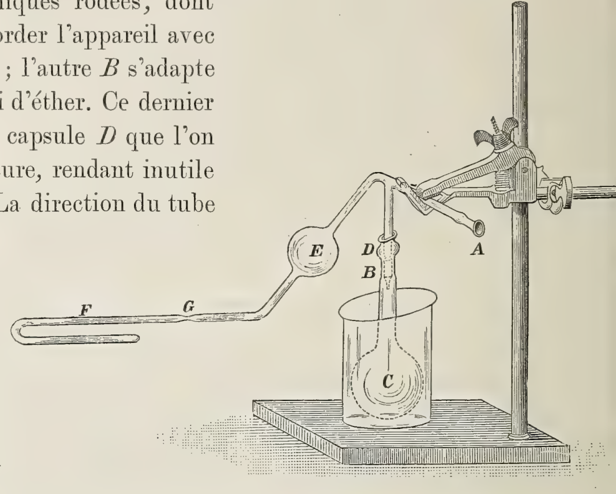
---

[1]) L'observation de Regnault (*Mém. de l'Ac.* 26, pp. 375, 824) n'a pas été confirmée.

[2]) *Phil. Mag.*, (5), 27, pp. 423, 424.

[3]) La description donnée ici se rapporte au dernier tube examiné, dont nous donnerons plus loin les résultats. Le traitement des autres tubes n'en différait que par quelques détails; là où nous l'avons jugé nécessaire nous avons ajouté à la description l'expérience que nous ont fournie les autres tubes.

(branche liquide); l'autre branche est reliée à un tube en *T* par l'intermédiaire d'une petite boule *E*. Les deux bouts ouverts du tube en *T* sont munis de pièces coniques rodées, dont l'une *A* sert à raccorder l'appareil avec une pompe à mercure; l'autre *B* s'adapte à un ballon *C* rempli d'éther. Ce dernier joint entre dans une capsule *D* que l'on peut remplir de mercure, rendant inutile l'emploi de graisse. La direction du tube en *U* est à peu près perpendiculaire à la pièce en *T*, donc horizontale; de cette façon, en tournant l'appareil autour du premier joint *A*, la direction du tube en *U* peut s'écarter un peu de l'horizontale, sans que le ballon *C* cesse d'être sensiblement vertical; ces déplacements du tube sont nécessaires pendant l'ébullition du mercure et de l'éther. A présent la branche liquide et une partie de la branche vapeur sont remplies d'une quantité convenable de mercure, et le mercure est chauffé jusqu'à l'ébullition dans une atmosphère d'azote à la pompe à mercure. Puis, dans le ballon, on introduit une certaine quantité d'éther pur, distillé sur du sodium, et l'on y ajoute quelques morceaux de sodium frais; cet éther est refroidi à — 80° C, mis à la pompe à mercure, et distillé dans le tube en *U* en refroidissant ce dernier, jusqu'à ce que et le tube et la boule *E* soient remplis. Cet éther est de nouveau mis en ébullition jusqu'à ce que les bulles de vapeur qui se forment puissent disparaître immédiatement, et finalement le tube est scellé sous la surface de l'éther en *G*. La quantité de liquide restée dans le tube a été choisie de telle façon qu'elle occupait à peu près son volume critique à la température critique, en quoi je réussissais d'ordinaire très bien. Dans les tubes remplis en refroidissant par l'acide carbonique, il arrivait parfois qu'un peu d'éther pénétrait entre le mercure et le verre. J'ai reconnu bientôt que la cause en devait être cherchée dans la congélation du mercure, qui se contractait pendant la solidification. Dans la suite je n'ai plus refroidi que vers — 40° C. et le phénomène ne fut plus observé.



Le tube en *U* étant prêt, la quantité d'éther dans la branche vapeur fut mesurée. Pour toutes les mesures effectuées à la température ordinaire le tube fut placé dans l'eau. Les lectures furent faites au cathétomètre. La position verticale du tube fut continuellement contrôlée [1]), et le récipient contenant l'eau fut choisi tel qu'il ne donnait pas de grandes erreurs dues à la réfraction du verre.

Afin de rendre le tube prêt pour les mesures, une partie du liquide devait être transportée dans la branche liquide. Malgré les soins avec lesquels le verre, le mercure et l'éther étaient préparés, cette opération ne marchait pas toujours avec la facilité désirée, à cause d'une adhérence entre le mercure et le verre. Cette adhérence nécessitait les plus grandes précautions pour qu'aucune trace de vapeur ne vînt pénétrer dans la branche liquide. Elle tenait sans doute à l'état de la surface du verre qui était probablement légèrement décomposé et avait pris ainsi d'autres propriétés capillaires par les opérations répétées de chauffage, nettoyage et ébullition du mercure; cette supposition était du reste confirmée par une faible coloration bleuâtre de la large partie du tube, ainsi qu'on l'observe parfois chez de vieilles bouteilles. Mais il n'y avait pas trace d'action chimique entre l'éther et le mercure.

Un fait important, tout-à-fait général, était la présence de traces d'un gaz permanent dans la branche vapeur du tube. L'éther introduit dans la branche liquide était d'abord continu, malgré le niveau plus élevé du mercure de ce côté; l'éther liquide était donc presque absolument exempt de gaz: en secouant le tube ou en le chauffant cet éther pouvait être divisé, mais il restait alors du côté de la vapeur un excès de pression de 5 mm. ou plus. En inclinant le tube du côté du liquide la continuité se rétablissait immédiatement; il n'en était pas de même en inclinant le tube du côté de la vapeur, bien qu'avant le scellage les bulles de vapeur pouvaient immédiatement être condensées. L'hypothèse I ne rend pas compte de cette anomalie, car la différence de pression ne disparaissait pas d'elle-même. D'ailleurs tout l'éther provenait d'éther liquide et ne pouvait donc contenir beaucoup de molécules gazogènes (pour parler dans le langage de l'hypothèse II). Une décomposition de l'éther par la chaleur serait-elle par hasard la raison du phénomène? On n'a, que je sache, pas encore songé à cette probabilité jusqu'ici,

[1]) A une inclinaison de $2^{\circ},5$ correspond une erreur de 0,001 dans la mesure d'une distance verticale; l'erreur ne peut pas avoir atteint cette valeur dans mes expériences.

bien que pareille décomposition doive avoir eu lieu dans nombre d'expériences [1]). Une analyse chimique devra trancher cette question (voir plus bas). La proportion en poids de gaz déduite de la différence de pression est excessivement petite; elle ne dépasse guère 0,00002 à 0,00003.

Après le transport d'éther, les quantités contenues dans les deux branches furent mesurées, à la température ordinaire, d'abord avec liquide continu, puis après séparation du liquide; de cette façon il était possible de calibrer les extrémités du tube.

Pour les observations à haute température je fis usage d'une combinaison de bains de vapeur et de liquide: de la glycérine fut chauffée par l'intermédiaire de salicylate de méthyle bouillant sous différentes pressions. Le bain ressemble à celui de M. Galitzine et est en principe le même que celui que j'ai employé antérieurement moi-même [2]) et dont s'est servi M. E. C. de Vries [3]) dans ses recherches sur la capillarité de l'éther. Je crois qu'il est superflu d'en donner une plus ample description. Le tube en *U* était fixé à une tige en verre plongée dans la glycérine et maintenue par un support; on ne devait craindre ainsi aucune différence de température due à la conductibilité, comme c'eût été le cas pour une tige métallique. D'ailleurs la position du tube dans le bain était indépendante des faibles déplacements du bain liquide, résultant des variations de pression dans le bain de vapeur. Les thermomètres (0,2° C) avaient été comparés à un thermomètre étalon, contrôlé par la *Phys. Techn. Reichsanstalt* de Berlin.

Pendant le chauffage la difficulté suivante se présentait: M. Galitzine ne parle pas d'une séparation du liquide dans la branche liquide du tube et il semble donc que rien de tel ne se soit produit, même chez le tube où le niveau du mercure était le plus haut dans la branche liquide. Chez les miens au contraire il arrivait toujours que le liquide se séparait à une température bien inférieure à la température critique, bien qu'il n'y eût pour ainsi dire pas de gaz dans la branche liquide. Heureusement cette circonstance ne semblait pas avoir d'importance: car, comme d'a-

[1]) Par exemple dans des tubes de Natterer remplis d'éther. Les produits de décomposition d'éther conduit à travers un tube incandescent sont: éthylène, aldéhyde, hydrogène, eau, méthane. J'ai déjà établi antérieurement la décomposition du chlorure de méthyle par le scellage du tube; elle était rendue manifeste par un dépôt de charbon (voir *Arch. Néerl.*, 26. p. 360).

[2]) *Arch. Néerl.*, 26, pp. 363 et svv.

[3]) *Arch. Néerl.*

près M. Galitzine lui-même les écarts qu'il a observés ne doivent pas être attribués à un retard, l'état de l'éther dans les deux branches dépend uniquement de la composition primitive et non des opérations ou états intermédiaires; le fait que l'éther s'est séparé ou non pendant le chauffage doit donc rester sans influence. Pour prévenir cependant l'objection qu'il y a là une différence entre les expériences de M. Galitzine et les miennes, j'ai tâché de conserver la continuité du liquide par l'artifice suivant. Immédiatement au-dessus de la branche liquide j'ai placé dans le bain de glycérine un mince tube de cuivre dans lequel était lancé un courant d'eau. Ce courant refroidissait légèrement la glycérine au-dessus et autour de l'éther et la faible différence de température ainsi produite suffisait pour prévenir la séparation du liquide. En comparant les lectures faites avec le liquide continu ou divisé, j'ai reconnu la validité du raisonnement de tantôt: les écarts de lecture ne sont pas supérieurs aux incertitudes de la méthode.

Exemple: v_v volume d'éther dans la branche vapeur, v_l volume dans la branche liquide (exprimés en mm. du tube à 15° C)

à 223°,3 C.	v_v	40,46	40,50
	v_l	44,32	44,24
à 206°,5 C.	v_v	40,73	40,70
	v_l	44,24	44,25.

L'accord est même plus parfait qu'on ne s'y serait attendu; il était donc inutile dans la suite d'empêcher la division du liquide.

Ainsi donc (comme l'a observé M. Galitzine) l'état de la substance, au-dessus de la température critique, n'est pas fortement influencé par un retard et ne varie donc pas beaucoup avec le temps. C'est ce que j'ai spécialement démontré en introduisant un petit agitateur dans la branche vapeur du tube et en étudiant l'influence de l'agitation [1]). Ici encore aucun changement n'a pu être établi avec certitude, et l'observation de la position des surfaces pendant un temps assez long a confirmé ce résultat. Ce n'est qu'au commencement, lorsque la température était atteinte, que l'on observait parfois un léger déplacement du mercure, mais il est fort probable que ce déplacement ne devait pas être attribué à un retard, mais à la longue durée de l'établissement de l'équilibre dans le bain. D'ailleurs aux températures élevées les déplacements étaient beaucoup plus faibles que les différences que ces recherches pouvaient faire découvrir.

[1]) Voir *Arch. Néerl.*, 26, p. 372.

Faisons un tableau des causes d'erreur:

1° Les différences de température. Si l'on se rapproche du point critique en venant du côté des températures plus élevées, la position du mercure devient de plus en plus variable. A un ou deux degrés au-dessus de ce point on peut bien donner une valeur moyenne, mais la valeur exacte est incertaine. C'est là l'effet de légères variations de température dans le bain de glycérine, différences qui parfois étaient sensibles au thermomètre; mais d'ordinaire le thermomètre indiquait la même température à tous les niveaux dans le bain. Pour avoir une idée de l'influence de ces différences de température entre les deux branches, j'ai calculé pour quelques températures, à l'aide de la formule de Clausius [1]), quelles sont les différences de température qui correspondent à une différence de volume déterminée sous pression constante, le volume étant à peu près le volume critique. J'ai trouvé ainsi

à	10°	au-dessus de la t. c.,	pour	1%	diff. de vol.,	0°,17	diff. de temp.
„	5°	„	„	1%	„	0°,11	„
„	1°	„	„	3%	„	0°,05	„

On voit d'après cela combien est grande la sensibilité d'un tube de Galitzine, comme thermomètre différentiel au voisinage du point critique. Dans mes expériences à 5° au-dessus de la température critique, des variations de 1% pouvaient être observées, mais généralement elles ne dépassaient pas 0,5%. A des températures plus élevées les variations de niveau étaient incertaines. Tout près du point critique les variations pouvaient atteindre 3 à 4%; toutes ces variations correspondent à des différences de température de 0°,05 à 0°,1 C. Mais, en général, même près du point critique les valeurs moyennes des observations à une même température sont très bien d'accord. D'ailleurs les observations ont toujours été faites dans deux positions qui différaient de 180°, afin d'éliminer une différence constante de température possible entre les deux côtés du bain. Une telle différence aurait pu être la conséquence du fait que, par suite de la basse pression qui régnait dans le bain, le bouchon de caoutchouc qui le fermait par le haut avait quelque peu cédé et dérangé le tube intérieur de sa position coaxiale avec le tube extérieur: le courant de vapeur n'avait donc plus partout la même intensité.

2°. L'incertitude de forme des surfaces liquides. La forme de ces surfaces n'était pas facile à observer dans la glycérine. Les hauteurs

---

[1]) *Wied. Ann.* 14. p. 701.

mesurées au-dessus de la température critique sont comprises entre 1,17 et 1,26, et dans la correction (= $^1/_3$ de la hauteur) une erreur de 0,02 est possible, soit moins que 0,1 % des volumes. L'influence est plus importante à la température ordinaire. Non seulement les lectures étaient aussi variables qu'aux températures élevées, mais encore l'influence sur les petites colonnes, qui devaient être séparément mesurées, était bien plus grande: une erreur de $^1/_2$ % n'était pas impossible.

3°. La présence de gouttelettes liquides entre le mercure et le verre. Il était impossible de rassembler complètement ou de déterminer par la simple inspection la quantité de liquide ainsi emprisonnée; mais les dimensions des bulles de vapeur formées à des températures élevées étaient très petites. Une partie des petites différences entre les volumes observés dans différents cas tiennent à cette cause d'erreur.

4°. Variation de section du tube. Le calibrage avait appris que les valeurs moyennes des sections des deux branches différaient de 0,8 %. Les variations étaient d'un côté plus faibles que de l'autre; elles doivent avoir eu une influence sur les lectures à différents niveaux dans le tube.

5°. Il faut ajouter à cela l'influence des parois des tubes employés comme bains sur les longueurs mesurées, ainsi que les erreurs de lecture dépendantes de l'éclairage et de l'installation de la lunette. L'influence de ces causes peut s'élever jusqu'à 0,5 mm. pour une seule observation; on l'élimine autant que possible en répétant les mesures pour différentes positions du tube.

De ce qui précède, nous concluons que des erreurs de $^1/_2$ et 1 % sont parfaitement expliquées par des erreurs de méthode; mais les écarts, spécialement dans les valeurs finales, seront en général plus faibles.

Je communiquerai ici complètement les résultats obtenus avec mon dernier tube: au point de vue quantitatif ils sont d'accord avec ceux des tubes précédents. Les volumes sont exprimés en fonction du volume de 1 mm. du tube à 15°. Des corrections ont été apportées pour la quantité de vapeur, pour les surfaces liquides, pour la dilatation du verre, pour le volume des deux bouts du tube, pour les erreurs du thermomètre, pour la dilatation de l'éther.

v_v = volume dans la branche vapeur
v_l = „ „ „ „ liquide
$V = v_v + v_l$.

I. Volume de l'éther à 15° C, avant le transport d'une partie du liquide dans la branche liquide.

$v_v = V = 29{,}75$ mm.

II. Volume de l'éther à 15° C, après le transport d'une petite quantité dans la branche liquide

$v_v = 23{,}68$, $v_l = 6{,}10$, $V = 29{,}78$ (liquide continu dans la br. liq.).
$v_v = 23{,}64$, $v_l = 6{,}09$, $V = 29{,}73$ („ divisé „ „ „ „).

Valeurs moyenne $v_v = 23{,}66$, $v_l = 6{,}09$.

III. Volume de l'éther à 15° C, après le transport d'une quantité plus grande dans la branche liquide:

$v_v = 14{,}18$, $v_l = 15{,}72$, $V = 29{,}90$ (continu).
$v_v = 14{,}06$, $v_l = 15{,}68$, $V = 29{,}74$ (divisé).

Valeur moyenne $v_v = 14{,}12$, $v_l = 15{,}70$.

IV. Volume de l'éther à 15° C, de nouveau avec une petite quantité dans la branche liquide:

$v_v = 23{,}04$, $v_l = 6{,}68$, $V = 29{,}72$ (continu).
$v_v = 22{,}97$, $v_l = 6{,}68$, $V = 29{,}65$ (divisé).

Valeur moyenne $v_v = 23{,}01$, $v_l = 6{,}68$.

Le rapport de v_v et v_l représente le rapport des quantités d'éther dans les deux branches. Les différences entre les volumes correspondants donnent une idée des erreurs possibles.

Avant de communiquer complètement les résultats obtenus à haute température, nous dirons un mot de la dilatation du verre et du mercure. Cette dilatation est révélée par le fait que la somme des volumes des deux branches varie avec la température. Nous avons trouvé pour cette somme

I. Avant le transport du liquide à 15° C, 86,69.
II. Première série à 15° C: 86,76, 86,56, moyenne 86,66;
à 222° C: 84,22.
Différence pour 207° C: 2,44.
III. Deuxième série à 15° C: 86,90, 86,66, moyenne 86,78;
à 223° C: 84,45.
Différence pour 208° C: 2,33.
IV. Troisième série à 15° C: 86,71, 86,77, moyenne 86,74;
à 223° C: 84,11.
Différence pour 208° C: 2,63.
Différence moyenne pour 208° C: 2,47.

Cette diminution de longueur est égale à la dilatation apparente du

mercure, diminuée de la dilatation linéaire du verre. Le calcul de cette différence m'a donné environ 2,50, ce qui est parfaitement d'accord avec la quantité déduite de l'observation.

Les résultats obtenus avec le tube sont consignés dans les tableaux suivants, où

v_v = volume dans la br. vap. exprimé en mm. du tube à 15° C.
v_l = „ liqu. „ „
Δ = différence de pression entre v et l exprimée en mm. de merc.
σ_v et σ_l = densités calculées dans les deux branches.
A = différence de densité.

I. 1ère série. Aux températures élevées la pression est plus forte dans la branche vapeur (Δ positif).

Temp.	v_v	v_l	v_v/v_l	Δ	σ_v	σ_l	A (%)
194,5	66,79	18,00	3,71	17,2	0,255	0,244	— 4,5
198,9	67,34	17,43	3,86	18,5	0,253	0,252	— 0,6
203,0	67,40	17,31	3,89	18,6	0,253	0,253	+ 0,2
207,6	67,46	17,21	3,92	18,8	0,252	0,255	+ 0,9
221,6	67,31	17,22	3,81	18,7	0,253	0,255	+ 0,6
15,0	23,66	6,09	3,88	+ 7,4	0,72	0,72	—

II. 2me série. Aux températures élevées la pression est plus forte dans la branche liquide (Δ négatif).

Temp.	v_v	v_l	v_v/v_l	Δ	σ_v	σ_l	A (%)
194,7	47,74	37,50	1,273	— 20,9	0,213	0,301	+ 35
195,0	45,53	39,67	1,148	— 25,3	0,223	0,285	+ 24
196,7	41,80	43,19	0,968	— 32,5	0,240	0,262	+ 8
202,4	40,80	44,14	0,924	— 34,5	0,249	0,256	+ 2,8
206,5	40,71	44,24	0,920	— 34,6	0,250	0,255^5	+ 2,3
223,3	40,48	44,28	0,914	— 35,1	0,251	0,255	+ 1,7
15,0	14,12	15,70	0,900	+ 3,4	0,72	0,72	—

III. 3me série. Aux températures élevées la pression est plus forte dans la branche vapeur.

Temp.	v_v	v_l	v_v/v_l	Δ	σ_v	σ_l	A (%)
194,5	65,48	19,25	3,40	15,1	0,253	0,250	— 1,3
196,1	65,74	18,90	3,48	15,5	0,252	0,254^5	+ 1,0
199,1	65,71	18,98	3,46	15,3	0,252	0,253	+ 0,5

205,9	65,67	18,96	3,46	15,4	0,252	0,254	+ 0,6
222,7	65,52	18,90	3,47	15,2	0,253	$0,254^5$	+ 0,6
15,0	23,01	6,68	3,44	+ 9,3	0,72	0,72	—

Pour température critique j'ai trouvé environ 194°,3 C.

Tandis que M. Galitzine trouve de grandes différences de densité entre les deux branches des tubes en *U*, différences qui atteignent parfois 20% à 15° C au-dessus de la température critique, de telles différences n'ont été observées ici que dans II, et seulement tout près de la température critique. A 30° C au-dessus de cette température les différences sont déjà inférieures à 8%, à 10° C au-dessus inférieures à 3%, à 15° C inférieures à 2%. Dans les séries I et III les différences sont très petites. De plus M. Galitzine trouve toujours la plus grande densité dans la branche liquide, tandis que nous la trouvons plus grande dans la branche vapeur, dans les séries I et III, près de la température critique. Les différences trouvées ici diffèrent donc de celles trouvées par M. Galitzine au point de vue de leur grandeur et parfois aussi au point de vue du signe.

En inspectant ces trois tableaux on est frappé de la différence qui existe entre I et III d'une part et II d'autre part. Tandis que dans II les valeurs de A sont toujours positives et relativement fortes, elles sont faibles dans I et III et négatives au commencement. Le fait que Δ a dans II un autre signe que dans I et III conduit à faire supposer que ces quantités A et Δ sont connexes. Un seul coup d'œil suffit cependant pour faire voir que l'explication des différences de densité par une différence de pression en proportion de Δ ne se laisse pas justifier. Comparée aux séries I et III la valeur de A dans la 2me série est beaucoup trop grande, et de plus les valeurs positives de A dans I et III sont incompatibles avec une pareille hypothèse [1]). Mais en examinant de plus près nous voyons qu'il doit y avoir eu une influence qui a rendu trop forte la densité dans la branche liquide. Il est naturel de se demander si cette influence ne peut pas être attribuée au gaz permanent dont la présence a été discutée plus haut.

Pour mettre cette hypothèse à l'épreuve, j'ai transporté la plus grande partie du gaz dans la branche liquide et j'ai repris les mesures (v et l représentent les mêmes branches du tube que dans I, II et III).

---

[1]) Ces valeurs positives sont inférieures à 1%; comme d'après mes évaluations les erreurs possibles de mes résultats étaient aussi grandes, je ne crois pas que l'on doive attacher grande importance à ces valeurs.

IV 4[me] série. Aux températures élevées la pression est la plus forte dans la branche vapeur (Δ positif).

Temp.	v_v	v_l	v_v/v_l	Δ	σ_v	σ_l	A %
195,0	64,65	20,09	3,22	13,1	0,264	0,218	— 19
196,0	66,09	18,65	3,54	16,2	0,258	0,235	— 9,5
198,0	66,67	18,03	3,70	17,5	0,256	0,243	— 5
207,6	67,21	17,33	3,88	18,6	0,254	0,253	— 0,5
233,0	67,14	17,21	3,90	18,7	0,254	0,254	+ 0,1
15,0	23,70	6,08	3,90	— 6,6	0,72	0,72	

Pris à part ce tableau confirme la conclusion générale que nous venons de tirer des autres, que les différences de densité deviennent imperceptibles à 10° C au-dessus de la température critique.

Pour ce qui regarde l'influence du gaz, la signification de ce tableau devient évidente lorsqu'on le compare à I. A la température ordinaire le hasard a fait que les quantités sont exactement les mêmes dans I et IV, de sorte que les différences entre les A doivent entièrement être attribuées au fait, que pour I le gaz était presque entièrement contenu dans la branche vapeur, pour IV dans la branche liquide du tube; on voit donc qu'une petite quantité de gaz, surtout immédiatement au-dessus de la température critique, a une grande influence sur le volume et l'augmente dans de notables proportions [1]). Cette conclusion est confirmée par la comparaison avec II. Pour II et IV le gaz était dans cette branche du tube où la pression à haute température était la plus faible. Les deux causes (différence de densité et gaz) ont donc agi dans le même sens et par conséquent les valeurs de A sont grandes (et ont naturellement un autre signe).

Afin de voir quelle quantité de gaz peut produire une différence comme celle entre I et IV, j'ai calculé, dans l'hypothèse que dans la 3[me] série il n'y a pas eu de gaz dans la branche liquide, au moyen des valeurs de Δ à la température ordinaire, la proportion de gaz exprimée en prenant comme unité le volume de la vapeur, et j'ai trouvé:

	I	II	III	IV
x_v	0,000086	0,0000138	0,000095	0,000029
x_l	0,000026	0,0000015	0,000000	0,000247

[1]) Les Δ étaient plus petits dans IV que dans I; par conséquent les A devaient être les plus petits dans IV; la conclusion relative à l'influence de l'air est donc corroborée.

Je n'ai pas tenu compte d'une dissolution du gaz dans l'éther.

Je n'ai pas réussi à calculer au moyen des Δ observés et de ces x des valeurs numériques de A s'accordant avec les observations. Il se peut que l'on doive en chercher la cause dans des circonstances perturbatrices (comme une trace d'impureté d'un autre genre, etc,), mais cela peut tenir aussi à l'incertitude des calculs qui ont dû être effectués au moyen de la formule de CLAUSIUS pour l'éther, et de la loi de DALTON pour les mélanges. Il n'est pas probable qu'immédiatement au-dessus de la température critique la forme des isothermes soit exactement donnée par la formule de CLAUSIUS. On sait que, bien qu'à un degré moindre que celle de VAN DER WAALS, cette formule donne généralement de mauvaises valeurs pour le volume critique, un fait qui est intimement lié au trajet des isothermes. Il est permis de douter si la loi de DALTON est applicable à ces impuretés tout près du point critique. Je dois donc me contenter de la conclusion suivante: *L'expérience de M.* GALITZINE, *faite avec de l'éther à peu près exempt de gaz, donne des différences de densité qui pour la plus grande partie peuvent être expliquées par des différences de pression et par l'influence du gaz encore présent. Les autres différences ont une origine incertaine et à* 10° *C au-dessus de la température critique elle s'élèvent à* ± 2 % *dans un cas seulement, à moins de* 1 % *dans les autres cas.*

Nous avons encore à dire un mot de l'origine du gaz permanent et de son influence sur les déterminations de volume. J'ai déjà mis en avant cette hypothèse que le gaz pouvait se former pendant le scellage du tube. La même opinion a été exprimée par MM. RAMSAY et YOUNG[1]). J'ai du reste pu confirmer cette manière de voir par une expérience directe: un tube de GALITZINE, dont le verre avait été étiré en une pointe très fine, de sorte qu'il suffisait de chauffer cette pointe pendant un temps très court pour sceller le tube, fut rempli de la même manière que ci-dessus. Et en effet la quantité rémanente de gaz était maintenant très faible, car la différence de pression n'était plus que de 1,4 mm. La pointe fut maintenant chauffée pendant quelque temps, et à la suite de cette manipulation la différence de pression avait atteint 5 mm. Il me paraît impossible d'expliquer ceci autrement que par une décomposition de l'éther.

Le résultat obtenu tantôt, prouvant la grande influence de petites

---

[1]) *Phil. Mag.* (5). 37. pp. 503—504.

quantités de gaz, est très important pour différentes expériences au voisinage du point critique. De ces expériences-ci il n'est pas possible de déduire l'influence d'une certaine quantité de gaz sur une détermination *directe* du volume critique. Mais c'est un fait digne de remarque que la direction du faible déplacement de la surface liquide dans le voisinage de la température critique s'accorde avec ce que l'on pouvait s'attendre à trouver, d'après les résultats de ce travail, si réellement ce déplacement doit être mis sur le compte de la dissolution d'un peu de gaz de la phase vapeur dans la phase liquide. Ce déplacement a aussi été observé par M. GALITZINE [1]), qui dit à ce propos: „In der Nähe des kritischen Punktes sind δ und ρ keine constanten Gröszen: ρ nimmt mit der Zeit und nach mehrmaligen Erwärmen über τ_c hinaus ab und δ zu" (ρ est la densité du liquide, δ celle de la vapeur). Cette circonstance donne encore plus de poids à l'opinion que j'ai exprimée antérieurement [2]), que les anomalies au voisinage du point critique sont dues à la présence de gaz permanent.

Le résultat obtenu plus haut fait supposer que de grandes différences de densité, comme celles obtenues par M. GALITZINE, peuvent être dues à la présence d'une grande quantité de gaz dans la branche vapeur. J'ai fait remarquer plus haut que la présence de beaucoup de gaz dans les tubes de M. GALITZINE était rendue probable par le fait que les observations n'étaient pas considérablement modifiées par l'introduction d'air. Afin d'établir ce point avec certitude le nouveau tube mentionné tantôt a été observé à haute température; puis la pointe fut cassée, une grande quantité d'air introduite par refroidissement, le tube scellé de nouveau et les expériences furent reprises. Le tableau suivant donne les valeurs de A.

a. Avant l'introduction d'air			*b.* Après l'introduction		
Temp.	Δ	A (%)	Temp.	Δ	A (%)
197,3	— 8,6	+ 2,3	197,9	— 6	+ 32
199,6	— 8,9	+ 1,4	207,3	0	+ 18
202,3	— 9,6	— 0,2	223,2	+ 4	+ 8,8
204,1	— 9,2	+ 0,5	15,0	?	
223,5	— 9,4	+ 0,2			
15	+ 1,4	—			

[1]) *Wied. Ann.*, 50, p. 540.

[2]) Cette opinion a été confirmée aussi par quelques expériences récentes de M. VILLARD, C. R., 118, p, 1096.

Dans le tableau *a*, x_v s'élève à 0,000014, une très petite valeur. Dans *b* x_v ne pouvait pas être déterminé de la même façon, car le Δ est inconnu. Le tableau a confirmé entièrement notre premier résultat; le tableau *b* prouve que notre hypothèse relativement à l'influence d'une grande quantité d'air était exacte. Comme dans ce cas Δ était très petit les grandes valeurs doivent être attribuées entièrement à l'influence de l'air. Ce résultat justifie notre supposition, que les nombres de M. Galitzine, étant de même grandeur et de même signe, doivent au moins pour la plus grande partie être expliqués par la présence d'un gaz (air?) dans la branche vapeur de ses tubes.

LA BRÛLURE DU SORGHO (MALADIE DU SORGHO SUCRÉ, SORGHUM BLIGHT, HIRSEBRAND, SORGHUM-ROODZIEKTE), ET LES BACTÉRIES QUI LA PROVOQUENT.

PAR

F. F. BRUYNING Jr.

La brûlure du sorgho fut observée pour la première fois par MM. Palmeri et Comes, en 1882, dans un champ situé à Castellamare, près de Naples [1]). Les auteurs crurent d'abord que la maladie était occasionnée par une Ustilaginée, *l'Ustilago Reiliana* Kühn; mais l'année suivante, ils observèrent que le suc des plantes attaquées avait une teinte rouge, et renfermait, peu de temps après avoir été exprimé, une petite quantité d'alcool. Ceci n'était pas le cas du suc des plantes saines, et MM. Palmeri et Comes attribuèrent donc la maladie à l'action de saccharomycètes. Ils isolèrent de plus une bactérie, identique à leur avis au *Bacterium termo* de Dujardin [2]).

Je n'ai pu avoir sous les yeux le travail original des auteurs italiens. J'emprunte les présents détails aux „Maladies cryptogamiques des céréales" de M. Loverdo [3]). Il résulte de la description, dans ce livre, de la brûlure du sorgho, que le suc des plantes attaquées entre immédiatement après l'expression en fermentation alcoolique [4]).

En 1883, M. Forbes découvrit la maladie dans l'Amérique septen-

---

[1]) Palmeri e Comes. Notizie preliminari sopra alcuni fenomeni di fermentazione del Sorgo saccarino vivente (*Accad. delle Scienze fis. e. mat. di Napoli*; fasc. 12, 1883).

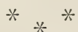
[2]) Dujardin, Histoire naturelle des zoophytes, Paris, 1841 (Roret).

[3]) Paris, Baillière et Fils, 1892; p. 17 et ssv.

[4]) Il y a littéralement: „que le suc sortait rouge, et qu'il donnait de suite lieu à la fermentation alcoolique succédant à la fermentation acétique." Mais l'auteur veut probablement dire que la fermentation acétique a succédé à la fermentation alcoolique.

trionale. Les plantes malades furent examinées par M. Burrill. Cet auteur constata, en 1886, dans les tissus attaqués, la présence de nombreuses bactéries, qu'il désigna sous le nom de *Bacillus Sorghi*. MM. Kellermann et Swingle virent la même maladie éclater en 1888 dans les champs d'expérience de la station agricole du Kansas. Leurs observations concordent avec celles de M. Burrill [1]) Depuis cette époque, on n'a plus guère entendu parler de brûlure du sorgho.

Dans le cours de l'été de 1896 j'ai rencontré la maladie sur les diverses variétés de sorgho, cultivées dans notre champ d'expériences. Les phénomènes par lesquels elle se trahit concordèrent à peu près complètement avec ceux décrits par MM. Kellermann et Swingle. Je commencerai par dire quelques mots de ces symptomes, tels qu'on peut les observer à l'œil nu.



Les caractères extérieurs de la maladie ne commencent à attirer l'attention qu'à des stades déjà passablement avancés. On voit alors sur les gaînes foliaires et les tiges des taches rouge-brun plus ou moins foncé. La teinte générale des plantes est plus jaune que la teinte normale; d'ailleurs, les diverses espèces et variétés de Sorghum ne se comportent pas absolument de même sous ce rapport. Le développement général de la plante n'est pas aussi régulier que d'habitude. Les feuilles d'un individu atteint ont une grande tendance à se déchirer dans le sens longitudinal, de manière à lui donner souvent l'aspect d'une plante qui a souffert du vent. Tout le long de la tige et surtout au-dessus des nœuds, on observe des taches jaune clair, brun rougeâtre ou même rouge écarlate foncé, de forme le plus souvent irrégulière, mais qui ont une tendance à s'allonger dans le sens des faisceaux (Pl. III, fig. 5). Au début de la maladie, la tige se colore en jaune; elle se couvre de taches brun-jaunâtre à jaune-orangé, qui au bout de quelque temps deviennent rouge-brique, et bientôt rouge-brunâtre foncé à brun rouge (Pl. III, fig. 8). Mais le plus souvent ce n'est pas sur la tige que les symptomes apparaissent en premier lieu; c'est sur la face interne des gaînes foliaires

---

[1]) Sorghum Blight. *Report of Botanic Department of the Kansas exper. Stations.* 1888.

(Pl. III, fig. 6). Tout au début on voit ici les nervures, dont la course est longitudinale, prendre une teinte jaune d'or, et cette teinte dans la plupart des cas commence par envahir les faisceaux de la portion médiane de la gaîne. De jaune qu'elle était, la teinte ne tarde pas à passer au rouge-brique pâle et même au carmin; et il n'est pas rare de voir une bande rouge, de 5 à 6 mm. de largeur, traverser la gaîne dans sa longueur, tandis que de part et d'autre de cette bande les faisceaux présentent une teinte jaune, et sont séparés par du parenchyme encore incolore (Pl. III, fig. 10).

Parfois ces taches allongées occupent une position plus disséminée. Elles se fusionnent alors au bout de quelque temps, de manière que bientôt la face interne tout entière des gaînes foliaires est parsemée de taches rouge brun plus ou moins foncé, et plus ou moins continues. Finalement on ne voit plus que quelques îlots incolores ou de teinte pâle dispersés çà et là à la face interne de la gaîne, devenue presque complètement rouge foncé. Surtout la ligule prend bien vite une teinte très sombre, qui finit par passer au brun noirâtre foncé (Pl. III, fig. 11).

La face de la tige qui regarde la gaîne fortement attaquée semble s'infecter secondairement de la maladie. Tout au moins observe-t-on souvent qu'en cet endroit l'épiderme se colore en jaune-rougeâtre. Comme MM. Kellermann et Swingle, je trouvai de temps en temps des larves de diptères entre la gaîne foliaire et la tige; mais, comme eux, je ne puis admettre qu'il y ait quelque rapport entre la présence de ces insectes et la maladie. Ils pourraient tout au plus favoriser la propagation du virus sur les parties encores saines. L'affection envahit également les feuilles. La teinte rouge-brique qui la trahit prend fréquement naissance dans la large nervure médiane et se répand de là dans le parenchyme foliaire. Sur le limbe apparaissent d'innombrables taches rouges, de dimension diverse, qui en s'agrandissant vont ressembler de plus en plus aux taches de la maladie, décrite par M. van Breda de Haan, et provoquée par une moisissure, le *Leptosphaeria Sacchari* v. B. de Haan, sur la canne à sucre (ringvlekkenziekte ou maladie des taches annulaires). La forme des taches les plus étendues est d'ordinaire celle d'une ovale allongée, parfois fusiforme, le plus grand axe étant dirigé dans le sens des faisceaux. Le centre ne tarde pas à devenir jaune grisâtre pâle, les bords étant rouge brun clair. Souvent les taches se fusionnent, surtout celles situées aux environs de la nervure médiane, et vers les bords de la feuille. L'apparition d'un si grand nombre de taches expli-

que probablement la tendance de la feuille à se déchirer en lanières étroites (Pl. III, fig. 9).

Revenons un instant à la tige. Celle-ci ne tarde pas à montrer, surtout dans sa partie supérieure, immédiatement en dessous de l'inflorescence, des taches rouges étroites, à contours nets. Cette apparition n'est il est vrai pas générale, mais cependant très fréquente. J'ai de plus souvent observé que la tige était tordue en spirale. Les taches rouges envahissent fréquemment les rameaux de l'inflorescence, et même les glumes floraux (Pl. III, fig. 4).

Une section transversale montre qu'au début les faisceaux de la tige prennent une teinte jaune foncé à jaune brunâtre (Pl. III, fig. 6). En ce moment, le parenchyme est encore intact. Au bout de quelque temps les faisceaux se colorent en rouge, la moelle en jaune rougeâtre ou rouge orange (Pl. III, fig. 7*a*). Un peu plus tard encore, la moelle entière a pris une teinte rouge brique à rouge sang. Le résultat final, c'est que la moelle s'atrophie, en devenant violet sombre à rouge sombre (Pl. III, fig. 7*b*). Dans ce dernier cas, je crois que l'on a déjà affaire à des complications.

MM. Kellermann et Swingle rapportent que même les racines ne sont pas toujours indemnes de la maladie. Pour ma part je n'ai jamais observé une seule plante attaquée dont les racines fussent complètement saines. Au début, leur teinte passe au rouge plus au moins foncé (Pl. III, fig. 1); et c'est surtout dans le liber primaire que se développe le pigment. Ce n'est que plus tard que la teinte rouge envahit distinctement le cylindre central. Le liber primaire dégénère complètement (Pl. III, fig. 2). Quand on arrache du sol des plantes attaquées, ordinairement le liber primaire y reste; le tissu se détache très facilement au niveau de l'endoderme ou du péricambium, de telle sorte que l'on ne retire que le cylindre central nu.

Je reviendrai plus tard sur les phénomènes pathologiques présentés par les très jeunes plantules.

J'ai observé la brûlure non seulement sur le *Sorghum saccharatum*, mais aussi et surtout sur le *Sorghum vulgare*, ainsi que sur deux ou trois variétés du *Sorghum halepense* (*halepense*, *halepense perennans*, et *halepense giganteum*). Il n'est pas improbable qu'elle attaque également d'autres formes alliées, p. ex. le maïs.

Caractères pathologiques microscopiques.

Quand nous étudions à un grossissement d'environ 300 ou 400 diamètres des sections de la moelle, ce qui frappe en premier lieu c'est la coloration rouge des parois cellulaires (Pl. III, fig. 12). Cette coloration est plus ou moins intense. On ne la fait disparaître qu'incomplètement par une extraction à l'alcool absolu. Des coupes minces ne cèdent à l'eau ni à la glycérine guère de matière colorante ; placées dans l'alcool, elles commencent par y former des nuages d'une matière colorante rouge ; mais, ainsi que je viens de le faire observer, la décoloration par ce réactif n'est jamais que fort incomplète, même après de longues heures. Si l'on transporte les coupes de l'alcool dans le xylol, et puis dans le baume du Canada, elles font complètement l'impression de tissus colorés artificiellement. Cela est vrai surtout des sections de la moelle rouge et des gaînes foliaires.

Les parois cellulaires épidermiques présentent d'ordinaire une teinte moins intense, qui d'ailleurs se rapproche davantage du jaune ou du jaune brun-rougeâtre. Mais ces cellules de l'épiderme permettent d'observer extrêmement bien au microscope les progrès de la maladie.

Déjà MM. Kellermann et Swingle avaient rapporté que le protoplasme se contracte, comme s'il avait été traité par l'alcool. Ce phénomène, je l'ai observé à diverses reprises ; seulement, les choses ne se bornent pas à cette contraction plasmolytique. Les propriétés caractéristiques du protoplasme semblent se perdre plus ou moins. Nous voyons dans beaucoup de cas le contenu cellulaire tout entier se transformer en une espèce d'émulsion, sauf que le noyau semble demeurer encore longtemps intact. Le suc cellulaire, ou si l'on veut l'émulsion qui remplit la cellule, ne tarde pas à prendre une teinte plus ou moins jaune rougeâtre. Les grains de chlorophylle se colorent en jaune et se désagrègent. La fécule aussi est attaquée, et finalement le noyau lui même subit une désagrégation analogue.

La contraction du protoplasme est à n'en pas douter le résultat de modifications chimiques des sucs cellulaires, provoquées par des microbes. M. Burrill ainsi que MM. Kellermann et Swingle ont démontré, dans les tissus dégénérés, la présence de bacilles, qu'ils ont plus ou moins complètement décrits sous le nom de *Bacillus Sorghi*. Nous allons maintenant nous occuper un instant de ces recherches.

D'après MM. BURRILL, KELLERMANN et SWINGLE [1]), le *B. Sorghi* est un organisme de $1\,^1/_3$—4μ de longueur sur $^1/_2$—$1\,^1/_4\mu$ de largeur. La multiplication est très rapide, et le bacille se rencontre en très grande quantité dans les organes malades. Le mode de multiplication ordinaire est la division; les deux cellules filles peuvent demeurer réunies, surtout en culture artificielle, et donner lieu à la formation de chapelets. Le second mode de reproduction est par spores. Pour rendre celles-ci bien évidentes, il faut recourir à la coloration, ce qui, d'après les auteurs, se fait le mieux au moyen de violet de méthyle et de vert de méthyle. Les cellules sporogènes sont un peu plus volumineuses, et se colorent fortement aux pôles sous l'action des réactifs, la spore tranchant là-dessus en demeurant incolore. La forme des spores est ovale ou elliptique; elles possèdent une membrane épaisse, sont longues de 1—1,7 μ et larges de 0,6—0,9 μ. Jamais elles ne fixent les couleurs d'aniline, même pas, à ce que rapporte LOVERDO, „sous l'action combinée du rouge d'aniline et de l'acide carbonique". La formation de cellules normales aux dépens de ces spores n'a pas encore été observée. La forme la plus générale du bacille semble être le bâtonnet. Cependant, d'après BURRILL, cette forme est très peu constante, et l'on aurait même obtenu des micrococques en culture artificielle.

La culture dans le bouillon de viande réussit mal; sur agar le développement laisse également à désirer, tandis que sur pomme de terre il est très actif. Sur ces deux derniers substratums il semble se former des membranes minces, non visqueuses, d'un éclat nacré.

Des faits analogues se retrouvent çà et là dans la bibliographie.

M. FLÜGGE [2]), d'accord en ceci avec M. LUDWIG, donne pour les dimensions du bacille de BURRILL 0,8—1 μ sur 1,5—3 μ, et pour celles des spores 0,6—0,9 μ sur 1—1,2 μ. Sur agar et sur pomme de terre il se forme des zooglées lisses et blanc nacré. Quand on s'en sert pour infecter des plantes de Sorghum, il prend naissance des taches rouge sombre, qui se fusionnent en larges foyers. „Vielleicht ist die Serehkrankheit des Zuckerrohrs auf Java eine ähnliche Infection"; mais cette remarque de M. FLÜGGE s'est montrée non fondée. L'auteur rapporte le *B. Sorghi* au grand groupe des bacilles du foin, dont le *B. subtilis* est le type le plus connu.

---

[1]) Encore cité d'après LOVERDO.

[2]) Die Mikroorganismen, 3e Aufl. II. Leipzig, 1896, p. 204.

M. PRILLIEUX [1]) indique $^1/_2$—1 μ comme dimensions du *Bacillus Sorghi.* Nous verrons plus loin que cette valeur correspond bien à celle que j'ai trouvée.

Résumant ce qui précède, nous sommes amenés à conclure que les opinions ne sont pas encore fixées pour ce qui concerne la cause de la brûlure du sorgho. MM. PALMERI & COMES commencèrent par la mettre sur le compte de l'*Ustilago Reiliana* Kühn [2]), puis sur celui d'un saccharomycète inconnu, accompagné du *Bacterium termo* Duj. Mais la plupart des auteurs actuels ne mentionnent plus cette espèce. MM. BURRILL, KELLERMANN et SWINGLE considèrent comme l'agent de la maladie en question un bacille de 0,5—1,25 μ de large sur 1 $^1/_3$—4 μ de long, tandis que M. FLÜGGE donne comme dimensions 0,8—1,5 μ sur 1—3 μ, et M. PRILLIEUX $^1/_2$—1 μ.

Je passe à l'examen de quelques-uns de mes résultats. J'ai trouvé moi aussi des microbes en quantité énorme dans les tissus malades. Rien de plus facile que de les déceler dans le suc rouge exprimé. A cet effet, on choisit un fragment de tige de quelques centimètres de longueur, dont la moelle est rouge sur la section. On désinfecte le fragment à sa surface et on l'effile à son extrémité en pointe de crayon au moyen d'un couteau stérilisé. Puis on met à nu, à l'extrémité effilée et rouge, une nouvelle surface de section, que l'on presse avec force contre un couvre-objet stérilisé, de telle sorte qu'une gouttelette de suc y reste adhérente. Si l'on dépose le couvre-objet ainsi préparé sur un porte-objet et qu'on examine immédiatement au microscope, on observe dans le liquide une quantité de microbes: micrococques et bâtonnets très courts, diplococques et petits chapelets, peu ou point mobiles. Le mouvement de ces organismes est légèrement oscillatoire. Leur forme exacte et leurs dimensions peuvent être étudiées le plus aisément sur des préparations teintes, et la coloration réussit avec tous les réactifs ordinaires; je ne pus observer une préférence pour le bleu de méthylène ou le vert de méthyle. Une simple solution concentrée de fuchsine colore également très bien, mais d'une manière peu intense. L'aniline-violet de gentiane d'Ehrlich et la fuchsine phéniquée de Ziehl colorent

---

[1]) PRILLIEUX. Maladies des plantes agricoles, 1895, p. 22.

[2]) C'est peut-être pourquoi l'on parle de brûlure du sorgho (Sorghum Blight, Hirsebrand).

parfaitement. Le bleu de méthylène de Löffler donne des colorations moins intenses, mais cependant fréquemment très belles (Pl. IV, figs. 9_a et 9_b).

On s'aperçoit bientôt, en examinant les préparations colorées, que l'on n'a affaire à peu près exclusivement qu'à des cocques et à des bactéries ovales très courtes. De temps en temps les microbes sont réunis en diplococques, ou groupés en courts chapelets de 3 cellules ou davantage, le nombre des chaînons restant toutefois très petit. A des grossissements un peu faibles et une lumière quelque peu défavorable, les diplococques et les courts chapelets peuvent faire complètement l'impression de bâtonnets, ce qui tient à la juxtaposition très étroite des cellules. Mais si l'éclairage est bon et si l'on fait usage d'objectifs à immersion homogène, on parvient aisément à décomposer les prétendus bâtonnets en leurs éléments. Aussi n'ai-je pas vu les bacilles de 3 à 4 μ de longueur dont parle M. Burrill; je trouvai surtout des cocques ovaliformes de 0,7 à 0,9 μ sur 0,9 à 1,2 μ, et de nombreux organismes bâtonoïdes un peu plus grands, dont la forme replète se rapproche beaucoup de celle des cocques. Parfois il y a des traces de capsule (Pl. IV, fig. 9_b); mais jamais je n'ai aperçu de spores. Chez les diplo-organismes la ligne de séparation n'est pas toujours également nette.

L'observation microscopique directe de sections de la moelle, de l'épiderme, des gaînes foliaires ou des racines, conduit toujours à des résultats analogues; seulement, dans des stades très avancés de la maladie, on peut rencontrer des formes typiquement bacillaires, qui à mon avis sont l'indice de complications. Il est moins aisé d'observer les microbes au sein même des tissus; il faut à cet effet inclure les objets dans la celloïdine ou la paraffine avant de faire les sections.

Les observations que je viens de rapporter diffèrent déjà notablement de celles de M. Burrill. C'est pourquoi j'ai cru devoir soumettre à un nouvel examen les causes de la brûlure du sorgho. Je m'y trouvais d'ailleurs porté par les considérations suivantes.

Ce qui caractérise en premier lieu l'affection, c'est une production de pigment très intense; et quand dans les tissus végétaux les microbes développent un pouvoir chromogène si prononcé, il faut bien que l'on puisse en observer au moins des traces en culture pure. Je ne prétends pas évidemment qu'il doive y avoir production de pigment sur tous les substratums nutritifs; mais je crois cependant que l'on est en droit de réclamer l'apparition plus ou moins prononcée du pigment sur l'un ou

l'autre des substratums en usage. Si une bactérie persiste à ne pas former de matière colorante sur une seule des substances nutritives ordinaires, dans les conditions habituelles, ou dans d'autres conditions de température, de composition, d'éclairage ou d'aération, nous ne pouvons qualifier cette bactérie de chromogène, ni admettre qu'elle puisse provoquer une maladie dont le principal symptome est une production intense de pigment. Et telle est la première raison pour laquelle le bacille de Burrill ne peut être considéré à priori comme l'agent spécifique de la brûlure du sorgho.

La deuxième raison réside dans le fait que jamais je n'ai observé de spores. C'est avec pleine raison que M. Flügge, se fondant sur les communications de M. Burrill, a rapporté son bacille du sorgho au groupe des bacilles du foin. La sporulation, tantôt centrale, tantôt polaire, dans des formes bâtonoides typiques, telle que nous la montre l'ouvrage de M. Loverdo, rappelle plus au moins celle du subtilis. La variabilité de la forme n'est pas rare surtout chez les bacilles du foin.

* * *

Je suis parti dans mes recherches de tissus contaminés, dont je me servis pour infecter de la gélatine et de la pomme de terre. Voici comment je procédai.

Je commençai par choisir une portion de tige, dont la moelle était rouge vif sur la section. J'en coupai un fragment d'environ 15 cm. de longueur et le stérilisai soigneusement à la surface externe, tandis que les extrémités — les surfaces de section — furent passées à la flamme [1]). La portion de tige ainsi préparée fut coupée en deux au moyen d'un scalpel stérile. Une aiguille de platine stérilisée à la flamme fut immédiatement enfoncée dans le tissu de couleur rouge vif, et j'ensemençai sans tarder de la gélatine, du bouillon, ou des tranches de pomme de terre stérilisées. La suite des recherches est la même que dans tout autre travail bactériologique.

Le bouillon se composait d'une solution d'un gramme de glycérine, un demi-gramme de chlorure de sodium, deux grammes de peptone et deux grammes de saccharose dans cent grammes d'eau. La solution fut rendue

[1]) Le sublimé est peu recommandable, mais ce qui convient parfaitement, c'est une solution à 5% de lysol. L'emploi de ce désinfectant rend complètement superflu le lavage préalable de la tige au savon ou à l'alcool.

très légèrement alcaline au moyen de carbonate de potassium. La gélatine fut préparée de la manière ordinaire par addition au bouillon de 10% de gélatine, neutralisation, et clarification au moyen de blanc d'oeuf. Les tranches de pomme de terre furent stérilisées dans des boîtes de verre, et protégées contre la dessiccation dans la chambre humide. Jamais la surface n'en fut complètement neutralisée au moyen de carbonate de potassium. D'autres fois des morceaux de pomme de terre furent stérilisés dans des éprouvettes à bouchon d'ouate, et dont le fond était également garni d'ouate. La stérilisation fut répétée pendant quelques jours successifs dans l'autoclave à 108^0 C., et chaque fois pendant 15—30 minutes.

Peu de temps après l'infection, le développement des bactéries fut partout sensible. Le bouillon se troubla fortement au bout de 4—5 jours, et resta dans cet état même pendant plusieurs semaines. Il y eut peu ou irrégulièrement formation de voile, et il se déposa un sédiment incolore ou jaune pâle. Sur pomme de terre il commença par se développer des colonies jaune d'or, qui en quatre jours prirent une extension déjà considérable (Pl. IV, fig. 2), et dont la couleur passa au bout de sept jours à l'orange. Quand je laissai de pareilles cultures se développer plus complètement, elles se répandirent en quelques semaines à peu près sur toute la surface des tranches de pomme de terre, dont le diamètre était d'environ 2—2½ cm. En divers endroits prennent naissance des colonies jaunes un peu granuleuses et saillantes. Tout autour du point d'infection, il s'est formé en ce moment une tache rouge carmin bien nette, de teinte plus ou moins foncée, et causée par la présence d'une matière un peu visqueuse (Pl. IV, fig. 3). Les mêmes phénomènes se reproduisent dans toutes les cultures primaires sur pomme de terre et avec une grande régularité. Au début il se forme des colonies jaune d'or, puis des végétations rouge pâle. Il y a concordance bien nette avec le cours de la maladie chez les plantes de Sorghum: ce sont d'abord des matières colorantes jaunes qui apparaissent; c'est plus tard seulement que se montre le pigment rouge. J'infectai des fragments stérilisés de moelle de sorgho au moyen de parcelles de tissu provenant de plantes malades. Il y eut également, au début, apparition de colonies jaunes, allongées dans le sens des faisceaux fibro-vasculaires. Au bout d'un intervalle de temps assez important, ces colonies acquirent une teinte orangée (Pl. IV, fig. 7).

Les piqûres sur gélatine donnèrent à l'origine des résultats divers. On put bien vite distinguer d'une manière générale deux groupes. Les cultures du premier groupe se développèrent très lentement; la colonie superficielle était mince, assez hyaline, plate, d'ordinaire ovale, peu étendue, tantôt jaunâtre avec un noyau rouge rosé tantôt complètement revêtue de cette dernière teinte. Elle ne liquéfiait absolument pas la gélatine. Les cultures du deuxième groupe se développèrent bien plus rapidement. Tandis que tout le long de la piqûre d'inoculation, dans les cultures du premier groupe, le développement était excessivement faible, dans celles du deuxième groupe au contraire il était bien plus prononcé. Il se forma de nombreuses colonies de couleur jaune pâle à jaune d'or, fines et ou bien punctiformes ou bien ramifiées en plume. Les colonies de surface montrèrent une croissance assez importante; elles sont fréquemment un peu saillantes, de consistance plus ou moins butyreuse et de couleur jaune au centre. La gélatine ne fut pas liquéfiée, au moins dans la règle; des traces distinctes d'une liquéfaction accidentelle ne furent visibles qu'au bout de 3 ou 4 semaines.

Il fut bien vite évident que l'on avait affaire, sinon exclusivement, du moins en toute première ligne, à deux microbes différents mélangés en proportions variables, et donnant naissance, dans les cultures, à des groupes différents, mais de pureté encore imparfaite. La liquéfaction de la gélatine ne se faisait sentir que de temps en temps dans les cultures du deuxième groupe, surtout quand les matériaux d'infection étaient empruntés à des tissus déjà très fortement colorés et dégénérés: indice de complications probables.

On conçoit que je ne me suis pas contenté de ce que je viens de dire. Partant des cultures primaires, j'ai essayé de séparer les formes qui se trouvaient à l'état de mélange, en recourant tantôt à des inoculations souvent répétées, mais tantôt aussi aux cultures, généralement employées dans ce but, dans les cuvettes de Petri. Je crois superflu de rapporter tous les détails des expériences; quiconque s'occupe de bactériologie sait que souvent il faut un travail de très longue durée pour obtenir un résultat quelque peu satisfaisant.

Résumant ce qui s'est dégagé de ces recherches, je puis rapporter que d'une manière générale j'ai pu isoler deux bactéries, l'une et l'autre nettement chromogènes, mais différentes par le reste de leurs caractères. L'une de ces bactéries produit un pigment rouge. Vu sa forme courte, replète, plus ou moins ovalaire, je propose de la dénommer *Bacillus*

ruber ovatus. L'autre est un micrococcus ovale, qui produit une matière colorante jaune d'or et ne liquéfie pas la gélatine. Je propose pour ce microbe le nom de *Micrococcus aurantiacus sorghi*. Je donne ci-dessous quelques particularités relatives à ces deux microbes.

BACILLUS RUBER OVATUS NOV. SPEC.

Bacilles très courts, plus ou moins ovalaires, larges en moyenne de 0,7—0,8 μ sur 0,9—1,2 μ de longueur [1]), parfois réunis en diploorganismes. Dans ce dernier cas la ligne de démarcation n'est pas bien nette, ce qui donne, quand on se sert de grossissements un peu faibles, de temps en temps l'illusion de bacilles typiques, parfois plus ou moins en haltère (Pl. IV, fig. 13). Pas de spores. Parfois les bacilles s'enchaînent en chapelets de trois cellules ou d'un peu plus; cela a lieu surtout dans le bouillon, milieu dans lequel les organismes montrent également un mouvement propre assez faible, plus ou moins oscillatoire. Sur les autres substratums au contraire, ils sont absolument ou presque complètement immobiles. Ces organismes se décolorent lentement par la méthode de Gram, parfois très lentement. Souvent on croit observer des traces d'une mince capsule. Toutes les cultures réussissent à 20° C.

Sur pomme de terre, les colonies se développent en quatre jours jusqu'à former une tache assez étendue d'un beau vermillon, avec toutes les transitions jusqu'au rouge corail. Au bout de ce laps de temps, l'extension n'est plus guère marquée (Pl. IV, fg. 1); la colonie prend peu à peu un caractère visqueux, surtout sur les bords, qui souvent aussi deviennent un peu plus clairs. Parfois la teinte générale se rapproche davantage du rose tendre; et après quelques générations, c'est la couleur rose clair à rouge brique pâle qui semble être caractéristique. Au bout de quelques semaines, la tranche de pomme de terre prend une teinte grisâtre, passant parfois au gris de plomb très pâle. Les cultures répandent une odeur particulière, un peu acide, mais faible et pas précisément désagréable. Les colonies font légèrement saillie.

---

[1]) J'ai déjà rapporté plus haut que, d'après Prillieux, les dimensions du *Bacillus Sorghi* Burrill sont de $^1/_2$ à 1 μ, ce qui ne s'accorde pas avec les observations des autres auteurs. Je me crois donc autorisé à supposer que cette donnée repose sur l'expérience personnelle de l'auteur, et non sur les observations de MM. Burrill ou Kellerman.

Le développement dans le bouillon est très lent. Généralement on ne commence à observer qu'au bout de sept jours un léger trouble opalescent, qui augmente peu à peu, et dépose après une couple de semaines un sédiment peu abondant et incolore, ou tout au moins non coloré en rouge. Le liquide reste opalescent, mais conserve aussi une tendance à déposer. Formation de voile nulle ou très faible. Les bacilles cultivés sur bouillon ne se meuvent pas, sont un peu plus enclins à s'enchaîner en chapelet, et sont souvent un peu plus allongés (1,2 sur 0,8 μ). La culture est à peu près complètement inodore, ou tout au plus d'odeur légèrement acide. Il n'y a pas trace d'ammoniaque ni d'hydrogène sulfuré.

Le bouillon dans lequel le bacille s'était développé pendant quinze jours n'avait pris qu'une très faible réaction acide ($^1/_2$—2 cm^3 d'alcali décinormal par 100 cm^3); et les réactifs ne laissaient pas déceler plus que l'odorat des traces d'ammoniaque ou d'hydrogène sulfuré. A la distillation, le double volume du bouillon, exactement neutralisé, ne fournit que des traces à peine perceptibles d'alcool [1]); si bien que l'on ne saurait considérer ce corps comme un produit de fermentation régulier de notre bacille, qui est aérobie obligatoire, mais bien plutôt comme un produit accidentel de la désassimilation dans des circonstances défavorables. Il est difficile de décider si ces traces d'alcool résultent d'une fermentation du sucre ou d'une décomposition de la glycérine. J'ai pu déceler en outre des traces d'acide acétique, d'acide lactique et d'indol.

Le développement de la culture par piqûre est complètement et obligatoirement aérobie (Pl. IV, fig. 4). Le long du canal de piqûre il y a peu ou point de croissance. Tout au plus apparaît-il parfois quelques rares colonies punctiformes d'un rouge jaunâtre pâle. En surface le développement est très lent et très restreint. La colonie est le plus souvent ovale et plate, parfois légèrement bombée ou à bords un peu saillants, et luisante. Au bout de trois ou quatre semaines, il n'est pas rare que son diamètre ne dépasse pas 3 mm. sur 4 mm. La teinte de la colonie superficielle est plus ou moins rouge rosé foncé, parfois un peu plus claire (pl. IV, fig. 4a) sur les bords. Pas d'odeur. Même au bout

---

[1]) La réaction par l'iodoforme, dont je me suis servi, est très sensible, surtout par l'odeur caractéristique de l'iodoforme qui prend naissance. Cette odeur se manifeste parfois quand même on ne voit pas encore trace de précipité cristallin, et révèle ainsi les plus minimes quantités d'alcool. Il faut dire cependant que d'autres substances donnent la même réaction, de sorte que les résultats, surtout pour de si faibles traces, sont très incertains.

de 1½ mois aucune trace de liquéfaction. La colonie même devient légèrement visqueuse.

La gélatine au tournesol demeure complètement inaltérée; au bout de cinq semaines il se peut que l'on observe une légère décoloration dans le voisinage immédiat de la culture. Le bacille se développe bien sur de l'ouate imprégnée de suc de pomme de terre (Pl. IV, fig. 12).

La croissance sur plaque est également très lente. Au bout de 7 à 10 jours apparaissent des colonies très petites, punctiformes; les colonies de surface sont parfois légèrement saillantes. Les colonies profondes ont rarement atteint, au bout de trois semaines, un diamètre supérieur à 0,1—0,2 mm.; examinées à un grossissement de 70 fois, elles sont arrondies, à bords nets, finement granuleuses à l'intérieur et de teinte rougeâtre ou brun rougeâtre. Sur plaque il n'y a pas non plus liquéfaction, même au bout de deux mois.

Les propriétés que je vient de décrire sont caractéristiques de l'espèce. Outre les particularités du pigment sécrété, sur lesquelles je reviendrai tantôt, ces propriétés suffisent déjà à distinguer le *B. ruber ovatus* de la plupart des autres bactéries chromogènes rouges.

La plus connue et la mieux étudiée de ces bactéries, le *B. prodigiosus* Flügge (*Monas prodigiosa* Ehrenberg), se caractérise par une liquéfaction prononcée de la gélatine et une croissance rapide sur tous les substratums nutritifs. La même chose s'applique aux formes suivantes: *Bacillus* (*ruber*) *indicus* Koch, *B. ruber sardinae* du Bois Saint-Sévrin, *B. rubidus* Ehrenberg, *B. lactis erythrogenes* Hueppe, *B. balticus* Breunig, *B. ruber berolinensis* Fränkel, *B. carneus* Tils, etc. Je ne m'occuperai pas ici des différences morphologiques, ni de quelques autres différences moins prononcées dans le développement. Les *B. rubescens* Jordan et *B. latericius* Eisenberg se distinguent par leurs caractères morphologiques. Le *B. rosaceus metalloides* Dowdeswell présente sur gélatine un développement tout différent et se caractérise du reste morphologiquement. Le *B. rubefaciens* Zimmermann forme sur pomme de terre des cultures brun jaunâtre à bords rouge chair. Le *Micrococcus haematodes* Babès, l'agent de la „sueur rouge", se colore par le procédé de Gram et réclame pour se développer la température d'incubation. Le *M. roseus* Flügge croît très vite sur gélatine, et la liquéfie souvent. Le „micrococcus rouge cerise" de List est beaucoup plus petit (0,25—0,32 μ), forme de longs chapelets, et produit un pigment insoluble dans l'alcool et l'éther. Le *M. fulvus* Cohn est sphérique, avec un diamètre de 1,5 μ.

Le *M. cinnabareus* Flügge (probablement identique au *M. cinnabarinus* Zimmermann) forme d'après MACÉ en deux jours, sur pomme de terre, des membranes visqueuses d'un jaune citron clair; et dans le bouillon un dépôt rougeâtre, visqueux, cohérent, en même temps que la liqueur reste trouble. Les *Bacterium rubrum* Migula, *M. carneus* Zimmermann, le „rother coccus" de M. MASCHEK ainssi que bien d'autres bactéries qui produisent des pigments rouges sont très incomplètement décrites et rendent une comparaison impossible. Je rappellerai que je ne me propose nullement dans ce paragraphe d'énumérer tous les points de divergence d'avec le *B. ruber ovatus*; j'ai voulu simplement mentionner quelques caractères distinctifs de première importance.

MICROCOCCUS AURANTIACUS SORGHI NOV. SPEC.

Cocques ou bacilles cocciformes légèrement ovales (Pl. IV, fig. 14), plus arrondis et généralement aussi un peu plus petits que le *B. ruber ovatus*, en moyenne de 0,7 μ sur 0,9 μ, parfois un peu plus grands et plus allongés, surtout dans le bouillon. Motilité nulle ou faible. La tendance à former des chapelets est plus grande que chez le *B. ruber ovatus*; beaucoup de diplococques et de chaînes de quelques individus, parfois au nombre de 10 à 12, surtout dans le bouillon.

Le développement sur pomme de terre diffère notablement de celui de notre première espèce. Déjà après deux jours on remarque une tache jaune (Pl. IV, fig. 6), qui ne tarde pas à devenir d'un jaune plus doré et s'étend rapidement, si bien qu'au bout de trois semaines les colonies ont acquis un diamètre de 3—4 cm. La masse est un peu visqueuse. Pas trace de teintes orange ou rouge; dans les cultures âgées la couleur passe un peu au brunâtre. Ici encore on perçoit une odeur de pain, légèrement aigre, et même un peu plus intense que chez le *B. ruber ovatus*. Elle rappelle l'odeur des cultures du *Staphylococcus pyogenes aureus*. Le développement est surtout très énergique sur de l'amidon, mélangé du suc exprimé de sorgho, et stérilisé dans des boîtes de verre. L'amidon est légèrement attaqué. La couleur de la pomme de terre demeure inaltérée dans la règle. Parfois elle devient gris de plomb ou bien brunâtre; et ces changements de coloration semblent coïncider avec la distribution des cocques. Si l'on cultive par piqûre sur gélatine, en partant de matériaux empruntés à des endroits ainsi colorés, on obtient des colonies analogues. La même chose a lieu quand on infecte secon-

dairement des tranches de pomme de terre en partant de ces endroits en question. Quand la teinte devient gris bleu très sombre, nous avons affaire à des cultures mélangées.

Dans le lait stérilisé il s'opère déjà en moins de trois jours une séparation du sérum, et au bout de sept jours environ la caséine commence à se coaguler. Après 17 jours il s'est séparé, dans des éprouvettes renfermant environ 15 cm.^{3} de lait, une couche de sérum de 2-3 cm., passant peu à peu à la caséine, qui se dissout faiblement. La crême est alors inaltérée, le sérum fortement acide, l'odeur manifestement aigre. Il y a eu formation d'un peu d'acide lactique et probablement aussi d'acide butyrique. Le sérum donne nettement la réaction des peptones.

Dans le bouillon, le développement est notablement plus rapide que chez le *B. ruber ovatus*. Au bout de cinq jours, le liquide est déjà devenu très trouble. Il se forme un dépôt légèrement grisâtre, sans que le trouble diminue pour cela bien vite. L'odeur devient aigre, et la réaction bientôt nettement acide (p. ex. dans deux cas 11,8 et 19,3 cm^3 d'alcali décinormal par 100 cm.^{3}). Ces particularités, de même que les suivantes, ont toutes rapport aux cultures à 20° C.

Le bouillon dans lequel le *Micrococcus aurantiacus sorghi* a pu se développer deux semaines durant renferme également un peu d'alcool. La quantité, quoique faible, est cependant un peu plus importante que chez la première espèce. Il y a de plus formation de traces d'acides acétique et lactique.

La culture sur plaques est peu caractéristique, mais ici encore la croissance est plus rapide. Les colonies profondes sont généralement ovales, à bords clairs, à granulations fines et denses. A un grossissement de 70 diamètres, les contours paraissent bien nets. Le centre est de teinte jaune pâle à jaune brunâtre pâle. Au bout de trois semaines, les dimensions sont environ de 0,1—0,2 mm. sur 0,1—0,3 mm. Les colonies de surface croissent plus rapidement, sont d'habitude légèrement bombées, et parfois moins régulières dans leurs contours.

Dans les cultures par piqûre, le micrococcus présente généralement, en surface, un développement assez rapide. Ce sont des colonies plates, souvent un peu saillantes sur les bords; le centre est jaune et les bords sont transparents et d'aspect vitreux (Pl. IV, fig. 5). La consistance est à peu près comme celle du beurre. Le long du canal de piqûre le développement est faiblement plumeux; après 7 jours environ il semble avoir atteint son maximum, et se résout inférieurement en une série de

minuscules colonies punctiformes, de teinte jaune pâle. La gélatine n'est pas liquéfiée, ou peut-être l'est-elle très faiblement, ce qui ne devient visible qu'au bout de 3 à 4 semaines. Dans la gélatine au tournesol, la formation d'acide se montre très abondante, et a déjà dépassé au bout de 7 jours d'un demi centimètre environ les colonies les plus profondes. Le développement est aérobie avec des tendances à l'anaérobiose facultative.

Comparons ces diverses propriétés à celles de quelques autres bactéries, qui produisent également des pigments jaunes.

Le *Staphylococcus pyogenes aureus* Rosenbach, le plus connu des agents de la suppuration, se distingue déjà au premier abord par la liquéfaction rapide de la gélatine, avec formation d'un dépôt jaune d'or très dense. Il ne manque pas d'ailleurs entre les deux organismes de points de ressemblance, surtout dans les cultures dans le lait et sur pomme de terre. Ces dernières développent également l'odeur aigre caractéristique. Dans le bouillon aussi il se forme un peu d'acide lactique, et des traces d'acide isobutyrique (outre des traces d'acides valérianique et propionique [1]). Le *S. pyogenes aureus* a été fréquemment observé vivant en saprophyte. Le *Staphylococcus pyogenes citreus* Passet ressemble en général au *S. pyogenes aureus*. Je ne puis négliger non plus de signaler que j'ai isolé des cocques présentant tous les caractères du *M. aurantiacus tardigradus*, avec cette seule différence qu'ils liquéfiaient la gélatine et se rappro-

[1]) Ces diverses circonstances m'ont amené à examiner si le *M. aurantiacus sorghi* aurait des propriétés pathogènes. A cet effet, d'une culture sur gélatine typique je fis fondre la couche supérieure à température aussi basse que possible, et puis, avec toutes les précautions antiseptiques, je divisai cette matière dans une solution de chlorure de sodium à 0,6 %, et l'injectai, sous la peau, à un lapin. Je répétai, comme contrôle, la même expérience avec une culture primaire sur bouillon. Au bout de 3 jours, il s'était formé dans les deux cas une tumeur douloureuse; la peau était en cet endroit fortement hyperémiée. Les animaux étaient un peu inquiets; la respiration était peut-être un peu accélerée, mais il n'y avait pas d'ailleurs de phénomènes morbides particuliers. Au bout de deux semaines la guérison fut apparemment complète. L'autopsie montra quelques vestiges d'un petit abcès purulent. Je ne prétends pas tirer une conclusion quelconque de ces observations isolées, mais je tiens seulement à rapporter le fait. On sait d'ailleurs que les cultures du *S. pyogenes aureus*, injectées de la même manière à des lapins, ne provoquent pas de symptomes morbides bien différents. Je ne nie pas toutefois que l'on puisse avoir à identifier plus tard les deux espèces nouvelles à d'autres espèces, encore imparfaitement décrites à présent. Peut-être a-t on affaire à une variété du *M. luteus* L. et N., espèce qui semble reliée par de nombreux intermédiaires au M. *flavus* Flügge.

chaient donc à ce point de vue des organismes pyogènes cités plus haut.

Le *Micrococcus aurantiacus tardigradus* se distingue de plus de quelques autres bactéries produisant des pigments jaunes par les propriétés suivantes.

Le *M. flavus liquefaciens* Flügge liquéfie très rapidement la gélatine; la croissance du *M. flavus desidens* est notablement plus rapide, tandis que la gélatine est lentement liquéfiée par cet organisme et qu'il se forme un dépôt jaune. Le *M. versicolor* Flügge forme sur plaque en cinq jours des colonies de 10 mm. de diamètre et de forme plus ou moins quadrangulaire. Le *M. aurantiacus* Schröter liquéfie la gélatine en formant un dépôt orange. Le *M. luteus* Schröter forme sur bouillon des membranes épaisses et ridées. Le *M. flavus tardigradus* Flügge est volumineux et sphérique et ne donne, en culture par piqûre, qu'au bout de 6 à 8 jours de petites colonies, jaunes et sphériques, demeurant isolées. Cette dernière espèce est peu exactement décrite, et il n'y a donc pas moyen d'en fixer les affinités avec notre espèce. Le *M. radiatus* Flügge se distingue surtout par les rayons qui entourent les colonies sur plaque. Le *Bacillus citreus cadaveris* Strassmann et Strecker liquéfie lentement la gélatine, donne un dépôt jaune et produit un peu d'hydrogène sulfuré. Le *B. aurantiacus* Frankland produit sur plaque des colonies qui, en surface, sont opaques, homogènes, de couleur orange clair.

Je pourrais citer encore bien des microorganismes, dont les propriétés sont capables de donner lieu à confusion. Mais la manière tout à fait insuffisante dont leurs propriétés ont été décrites rend cette énumération superflue. Je crois donc qu'au moins jusqu'à plus ample informé nous sommes en droit d'affirmer l'existence du *M. aurantiacus sorghi* comme espèce nouvelle. MM. Lehmann et Neumann (Atlas und Grundriss der Bacteriologie, München, 1896) croient possible que le *M. pyogenes aureus* perde la propriété de liquéfier la gélatine. Ils paraissent considérer le *M. aurantiacus* Cohn comme une pareille variété dégénérée.

Nous avons déjà vu que, tout autour des cultures du *M. aurantiacus sorghi*, le substratum prend parfois une teinte gris bleuâtre plus ou moins nette. Il n'était pas impossible que nous eussions affaire ici au bacille de M. Burrill. Les endroits ainsi colorés me fournirent un bacille court, liquéfiant très rapidement la gélatine, avec formation d'un dépôt volumineux, incolore ou légèrement grisâtre. La réaction devient acide, l'odeur fade et assez désagréable. Le lait se coagule lentement en 9—10 jours, avec faible production d'acide. Quand l'organisme dont il s'agit

ici est accompagné du *M. aurantiacus sorghi*, l'odeur de la gélatine liquéfiée devient extrêmement désagréable. Cette liquéfaction si rapide, qui rend l'isolation assez difficile, est également la cause que je n'ai pas étudié ce bacille dans tous ses détails. Peut-être même n'en ai-je pas eu en ma possession de cultures complètement pures. J'ai toutefois diverses raisons pour le considérer comme le *B. Proteus vulgaris* Hauser, ou tout au moins comme une forme parente. Il est vrai que, d'après certains auteurs, le lait prend sous l'influence de ce bacille si commun une réaction alcaline, mais nous nous en tiendrons dans l'ensemble à ce que rapporte M. FLÜGGE. Où il y a une difficulté, c'est dans le fait que la gélatine acquiert une réaction acide, tandis que d'après toutes les données d'autres auteurs celle-ci devrait être alcaline. Toutefois ma gélatine avait été préparée au moyen d'un bouillon renfermant 2% de sucre (saccharose ou dextrose), et nous savons depuis les travaux de KÜHN [1]) que les décompositions provoquées par le *B. Proteus vulgaris* dans les milieux sucrés prennent un cours tout différent, si bien qu'il n'y aurait pas même production de mauvaise odeur. Néanmoins, il s'est formé dans mes cultures des traces d'indol et d'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque, ainsi que des traces d'acides volatils. L'odeur des bouillons était désagréable. Si donc je n'ai pas ici fourni la preuve que nous avons affaire au *Proteus vulgaris* Hauser, on ne saurait tout au moins nier la probabilité que la forme ici décrite ne s'en écarte pas énormément, et est peut être identique au bacille que MM. PALMERI et COMES ont pris pour le *Bacterium termo* Dujardin. Il serait peu intéressant d'établir la comparaison avec cette espèce, aujourd'hui rayée du catalogue. Mais il n'y a pas de doute que jadis, avant les travaux de HAUSER [2]), le *Proteus vulgaris* ne fût assimilé au *B. termo* Duj. C'est pourquoi j'ai cru pouvoir avancer sans trop de risques que j'avais eu peut-être sous les yeux le bacille de MM. PALMERI et COMES.

* * *

Le développement de la maladie de sorgho sur les plantes attaquées concorde parfaitement avec les propriétés du *Bacillus ruber ovatus* et du *Micrococcus aurantiacus sorghi*. En effet, on commence par voir les faisceaux fibro-vasculaires des gaînes foliaires se colorer en jaune d'or, ce qui s'explique très bien par la couleur des cultures du *M. auran-*

---

[1]) *Archiv. f. Hygiene*, Bd. 13.

[2]) Ueber Fäulnissbacterien, Leipzig, 1885.

tiacus sur pomme de terre. Ce n'est que plus tard qu'on voit dominer le pigment rouge. La même chose arrive, comme je l'ai déjà fait observer, quand on infecte des pommes de terre au moyen des deux microbes mélangés, p. ex. en empruntant directement les matériaux d'infection aux tissus malades. Cette succession régulière des deux symptomes, concordant si bien avec la rapidité de croissance différente des deux bactéries, nous doit mieux convaincre que ces dernières sont les causes spécifiques de la brûlure du sorgho.

Il reste encore une circonstance à expliquer. M. KELLERMANN a pu, six fois sur neuf, inoculer la maladie à des plantes „robustes et saines", sans que nous puissions cependant reconnaître son *B. Sorghi* comme l'agent de la contagion. Je dois renoncer à donner une raison certaine de ce fait, comme aussi de ce que dans 30% des cas l'inoculation n'eut aucun résultat. Je ne saurais cependant quitter ce sujet sans indiquer au moins quelques explications possibles.

Il se pourrait par exemple que les cultures du *B. Sorghi* de M. KELLERMANN n'aient pas été complètement pures de tout mélange avec nos espèces. La lenteur du développement de ces dernières peut aisément faire qu'en culture mélangée elles soient mises à l'arrière plan par des organismes à croissance plus rapide et qu'elles échappent par conséquent à l'observation. Nous ne trouvons nulle part mention de cultures de contrôle sur gélatine, et il n'est guère étonnant que l'inoculation de cultures impures ait pu dans plusieurs cas transmettre la maladie. D'ailleurs, qu'appelle-t-on des plantes robustes et saines? Est-on bien certain qu'elles ont été pures de tout germe? Il ne serait pas impossible que des virus déjà présents prennent seulement un développement sensible quand les sucs cellulaires ont subi à la suite de blessures certaines modifications chimiques. La blessure seule — qui, selon toute probabilité, a dû accompagner l'inoculation — aurait dans ce cas pu suffire à créer un foyer morbide, à partir duquel l'infection se propage. Il n'y a pas moyen de dire d'avance d'un individu de Sorghum s'il est complètement intact; on ne saurait examiner sur la face interne toutes les gaînes foliaires, ni fendre la tige sur toute sa longueur, ni scruter les racines; et l'on ne peut pour toutes ces raisons accorder à l'expérience de KELLERMANN que très peu de force probante. On ne saurait d'ailleurs nier à priori que peut-être des bactéries différentes soient la cause de la maladie.

Une seule remarque encore, touchant la propagation de la brûlure sur un même individu de sorgho. Elle est d'abord localisée dans le sys-

tème fibro-vasculaire, dans les tissus, siège d'un transport actif de substances nutritives et de produits d'assimilation, et par suite dans les gaînes foliaires et dans le sommet de la tige, juste au-dessous de l'inflorescence. On ne peut décider d'emblée si ceci résulte de ce que l'organisme a besoin d'azote sous forme soluble ou d'hydrates de carbone, malgré que le développement relativement rapide sur pomme de terre semble indiquer que les deux espèces se développent surtout très bien dans des milieux relativement riche en amides.

* * *

Le *Bacillus ruber ovatus* et le *Micrococcus aurantiacus sorghi* doivent être probablement classés dans les bactéries „chromopares" de M. Beyerinck [1]). Ces organismes se distinguent par ce qu'ils ne secrètent pas directement de matière colorante, mais des leucodérivés, passant par oxydation à l'air à l'état de véritables pigments. Les bactéries ne sont pas ou insensiblement colorées, et je n'ai pu, comme dans les cultures du *B. prodigiosus*, observer des granulations pigmentaires. Occupons-nous encore un instant de la matière colorante rouge de la plante attaquée.

Les extraits alcooliques des organes malades sont de teinte rouge écarlate foncé. On choisira de préférence, pour s'en assurer, la moelle primitivement incolore, ce qui permet d'éviter autant que possible la souillure par d'autres matières colorantes, telles que la chlorophylle. Si nous évaporons prudemment ces extraits au bain-marie, et que nous reprenons le résidu par l'eau chaude, la plus grande portion reste non-dissoute, en même temps que le liquide prend une teinte jaunâtre. La portion insoluble dans l'eau se dissout dans l'alcool à 96% en donnant un liquide d'une magnifique couleur écarlate. Après évaporation de cette deuxième solution alcoolique et dessiccation sur l'acide sulfurique concentré, on obtient un résidu rouge brun foncé, très cassant, brillant, d'un pouvoir colorant énergique.

Des solutions dans l'alcool, à 1 pour mille, sont rouge foncé; des solutions à 1 pour 100000 sont encore très distinctiment colorées en rouge, et même à une dilution de 1 pour 1000000 on perçoit encore très bien une teinte rougeâtre. Des solutions diluées pâlissent nettement à la lumière en quelques semaines, et leur couleur passe au jaune.

Les solutions colorent énergiquement la laine et la soie, même des so-

---

[1]) *Botan. Zeitung.* 1891.

lutions alcooliques diluées, dans lesquelles la soie prend une belle teinte saumon. La couleur résiste parfaitement au lavage. Cette propriété explique également comment il se fait que les sections minces des tissus malades ne se décolorent jamais complètement par l'alcool, même au bout d'un temps fort long. Il semble naturel de supposer que dans cette coloration de la cellulose des mordants normaux ou pathologiques jouent un certain rôle.

La solution alcoolique rouge prend par l'acide sulfurique dilué une couleur jaune, quelque peu semblable à celle d'une solution à 10% de bichromate de potassium. L'acide chlorhydrique agit de même; l'acide acétique aussi, mais à un moindre degré. L'addition d'éther ne modifie pas la teinte; l'ammoniaque la fait passer au rouge brun avec une nuance jaunâtre; la potasse caustique la change en rouge brun foncé en même temps qu'il se forme un faible précipité. Les solutions de sulfate ferreux font également virer au brun, et donnent des précipités brunâtres. Il est probable qu'il s'agit ici d'une réaction de matières tanniques, combinées peut-être comme acides à des bases, plus ou moins analogues à la rosaniline ($C_{20}\,H_{21}\,N_3O$) ou la pararosaniline ($C_{19}\,H_{19}\,N_3O$). L'addition de zinc en poudre et d'acide sulfurique dilué ou d'acide acétique glacial réduit le pigment. L'addition d'eau de chlore produit une décoloration rapide; il ne reste qu'une très légère teinte jaune.

L'examen spectroscopique conduit aux résultats suivants. Sauf le rouge, l'orange et le jaune, toute la partie visible du spectre subit une absorption très marquée, surtout la deuxième moitié du vert et la première moitié du bleu, ainsi que les nuances de transition entre ces deux couleurs. Le violet passe un peu à travers les solutions diluées. Une solution alcoolique rendue alcaline au moyen de potasse caustique, et puis filtrée, absorbe le violet et le bleu en totalité. Le jaune disparaît aussi pour la plus grande partie, surtout la moitié vers le vert; il en est de même de cette dernière couleur dont surtout le tiers situé vers le jaune est absorbé, tandis que le reste passe un peu. La solution acidulée par l'acide sulfurique absorbe tout, sauf le rouge, l'orange, le jaune et le premier tiers du vert.

Le comparaison avec quelques autres pigments pathologiques bactériens fournit les points de dissemblance qui suivent.

Le pigment du *B. prodigiosus* passe sous l'action des acides successivement au rouge carmin et au violet. Le zinc en poudre et l'acide acétique ne le décolorent pas; l'eau de chlore change la teinte d'abord en

brun rougeâtre, puis en jaune d'or, et finalement décolore la matière. Le violet et le bleu du spectre sont complètement absorbés, tandis que le vert montre une bande d'absorption (FLÜGGE l. c.). D'après MACÉ il apparaît une bande d'absorption dans le vert, et une autre beaucoup moins prononcée dans le bleu.

Le pigment du *B. indicus* Koch se colore par l'ammoniaque en rouge pourpre; celui du *B. balticus* Breunig se décolore par l'éther. Le pigment du *Micrococcus haematodes* Babès est identique à peu de chose près à celui du *B. prodigiosus*. Le *M. fulvus* Cohn, dont la description est incomplète, produit un pigment qui ne change ni par les acides ni par les bases. La matière colorante du *B. pyocinnabareus* Ferchmin pâlit par les alcalis, celle du *Bacterium rubrum* Migula reste inaltérée sous l'action de la plupart des acides et des alcalis, et celle du *Bacillus lactis erythrogenes* Hueppe est insoluble dans l'alcool. La plupart des pigments sont très inexactement décrits, et nous nous éloignerions trop de notre sujet en voulant ajouter d'autres exemples à ceux que je viens de citer.

Le pigment rouge de très jeunes plantes déjà malades concorde dans toutes ses propriétés avec celui des individus adultes attaqués. On a pu même extraire en quantité extrêmement petite, des graines déjà infectées, un pigment dont les propriétés sont identiques à celui des plantes adultes.

Je n'ai pu étudier que beaucoup plus incomplètement la matière colorante du *Micrococcus aurantiacus sorghi*.

On se rappellera que l'on obtient une solution jaune en reprenant par l'eau chaude le résidu de l'évaporation de l'extrait alcoolique. Cette matière jaune peut avoir pris naissance par décomposition de substances organiques enlevées en même temps, mais il est peu probable qu'elle doive entièrement son origine à ces décompositions. L'action d'acides dilués rend la teinte un peu plus claire; la potasse et l'ammoniaque la foncent. Déjà des solutions diluées absorbent complètement la portion violette du spectre et presque complètement le bleu. Les zooglées du *M. aurantiacus tardigradus* cèdent à l'alcool un pigment jaune, qui après évaporation du véhicule ne se dissout plus guère dans l'alcool à 96 %, mais est au contraire aisément soluble dans l'alcool dilué. Le pigment semble donc subir déjà certaines modifications quand on fait simplement évaporer ses solutions. La solution ainsi préparée aux dépens des cultures après évaporation de l'alcool fort et redissolution dans l'alcool faible se comporte envers les acides et les bases ainsi qu'à l'examen spectroscopique absolument comme la première solution jaune, obtenue

par l'extraction directe de plantes contaminées. Quand on dessèche complètement des zooglées sur l'acide sulfurique concentré, en évitant toute élévation de température, elles cèdent à l'alcool à 96 de la matière colorante. Malheureusement les quantités dont je disposais étaient trop petites pour permettre une étude plus approfondie. Les pigments bactériens jaunes ont été, tout comme les rouges, peu étudiés, et il n'est donc pas bien possible d'établir entre eux une comparaison féconde en résultats.

* * *

Nous avons jusqu'ici gardé le silence sur la manière probable dont la maladie se propage. Cette question n'est pas d'un grand intérêt pratique pour notre agriculture, le sorgho n'étant guère ou pas du tout cultivé chez nous. D'après MM. Burrill et Kellermann la brûlure semble être assez localisée dans son apparition, et elle reste d'autant plus étroitement localisée que le printemps est plus humide. Mais dans beaucoup de cas l'épidémie prend un caractère plus sérieux et les dégâts qu'elle cause ne sont alors nullement à mépriser. A notre point de vue, la question de sa propagation est d'un intérêt plutôt théorique.

Il n'y a pas bien moyen de donner à cette question une réponse déterminée, attendu que certains modes de propagation échapperont sans doute à l'observation. Toutefois ceci n'empêche que j'ai eu l'occasion d'observer certains faits qui rendent très probable au moins un mode de propagation déterminé.

Dans notre champ d'expériences, où j'ai pu observer la maladie, on n'avait jamais, de mémoire d'homme, cultivé du sorgho, et l'hypothèse qu'il en eût été cultivé antérieurement peut être écartée comme extrêmement improbable.

Je vis apparaître la maladie de la brûlure non seulement sur le *Sorghum saccharatum*, mais encore et surtout sur le *Sorghum vulgare*, et aussi sur deux ou trois variétés du *Sorghum halepense*. Les graines destinées à ces cultures provenaient toutes des environs de Naples, et ceci me fit soupçonner que les graines elles-mêmes avaient apporté ici les germes d'infection. Cette supposition est rendue très probable par les faits suivants.

En traitant ci-dessus des matières colorantes, nous avons vu que les graines non germées peuvent elles aussi céder à l'alcool des pigments rouges, qui se comportent entièrement comme les pigments pathologiques des exemplaires adultes.

La testa de ces graines présente fréquemment des taches rouges. Si nous les coupons en deux, nous voyons la partie vitreuse de l'endosperme, qui enserre la portion amylacée centrale, présenter souvent une teinte rouge tendre manifeste [1]). (Pl. IV, fig. 8).

Mises à germer, ces graines se comportent pendant les premiers jours d'une manière en apparence absolument normale. Si le pouvoir germinatif est bien conservé, la radicule a fait au bout de ce laps de temps son apparition au pied de la glume, et la plumule fait saillie latéralement ou au sommet du caryopse. Coupons l'endosperme en deux, et imprimons la surface mise à nu sur une lamelle couvre-objet, nous verrons sur cette lamelle, après fixation et coloration, un nombre immense de micrococques et de courts bacilles. Ces microbes se laissent également déceler sans coloration préalable. Ils sont à peu près immobiles.

Permettons à la graine de se développer davantage. Peu de jours après, nous verrons se produire les premiers phénomènes pathologiques. Ceux-ci consistent d'ordinaire en ce que la radicule se contourne en spirale; mais ceci n'est pas un caractère exclusivement propre à la brûlure du sorgho; c'est bien plutôt un symptome, très généralement répandu, d'un état pathologique quelconque. Dans la plupart des cas il n'y a pas encore en ce moment trace de matière colorante.

Bientôt cependant la tigelle et la radicelle tordue en spirale, — cette dernière s'est vers cette époque ramifiée — commencent à prendre une coloration brun rouge intense. C'est alors aussi d'habitude que commencent à apparaître les racines adventives à la base de l'axe subfoliaire, et environ 1 à 3 cm. au-dessus de cette base. Si la plantule est attaquée, ces racines, qui apparaissent également dans les conditions normales, sont colorées en brun ou en brun rougeâtre (Pl. IV, fig. 10). Souvent la racine primaire meurt et disparaît sur toute sa longueur. Ces phénomènes s'observent avec une grande régularité surtout dans les semis sur terrines; les graines semées en pleine terre les montrent d'ailleurs tout aussi bien. Les tigelles qui font leur apparition sont alors colorées en rouge écarlate. Les circonstances extérieures, suivant qu'elles sont plus ou moins favorables, déterminent alors si l'individu pourra atteindre un développement notable. Il n'est pas impossible qu'il triomphe passa-

[1]) PRILLIEUX (Sur la coloration et le mode d'altération de grains de blé roses. — *Ann. d. Sc. nat.* Botan. 6e sér. VIII. 5) a déjà montré en 1879 que la nuance rouge de grains de blé mal développés et maladifs doit être attribuée dans bien des cas au développement de micrococques ovales.

gèrement ou même définitivement de la maladie, si le milieu est exceptionellement favorable.

Les jeunes tiges colorées en rouge, dont le diamètre est d'environ $^3/_4$—1 mm., ainsi que les jeunes racines, laissent aisément reconnaître la présence de bactéries quand on exprime, au moyen d'une aiguille, sur un couvre-objet, une goutteletette de suc. Après fixation et coloration par les procédés ordinaires on trouve dans ce suc quantité de cocques et de bactéries ovales. Généralement ces microbes sont isolés ou tout au plus réunis en diplococques. Ils se retrouvent sans peine dans de très minces fragments d'épiderme, que l'on enlève en grattant au moyen d'un scalpel. On peut également en démontrer la présence dans les coupes; les microorganismes sont alors le plus souvent renfermés dans le liber primaire, dans l'endoderme, et dans les vaisseaux primaires. Il importe d'imbiber les objets de celloïdine avant de faire les coupes (Pl. IV, fig. 11). Je n'ai pas fait de cultures en partant du suc de graines, germées ou non, mais je crois néanmoins que nous disposons déjà de faits suffisants pour admettre la propagation de la maladie au moyen des graines. Sans doute il n'y a pas certitude absolue, mais la probabilité est très grande. L'occasion nous a fait défaut de démontrer par les cultures l'identité des bactéries contenues dans les graines et les plantules avec celles des individus adultes.

Les conclusions précédentes ne sont pas sans intérêt quand il s'agit d'interpréter certains faits, tels que celui de l'apparition soudaine de la maladie dans des contrées où jamais auparavant du sorgho n'avait été cultivé, ou qui étaient jusqu'ici restées indemnes de la contagion.

M. Burrill rapporte que les germes de la brûlure peuvent rester virulents une année entière sur les tiges coupées. C'est pourquoi l'on trouve dans l'ouvrage déjà maintes fois cité de M. Loverdo la recommandation de brûler les chaumes restés dans les champs, afin de diminuer ainsi les chances d'une nouvelle infection. Il est peu probable que ce moyen ait beaucoup de succès, surtout si l'on introduit, en même temps que les graines, de nouveaux germes.

* * *

Avant de terminer, je désire faire encore quelques remarques relatives à certaines maladies de la canne à sucre, dont on pourrait soupçonner la parenté avec la brûlure du sorgho.

Je commencerai par rappeler que M. Flügge est tenté de croire à une certaine analogie avec la maladie de la canne à sucre appelée sereh. Il s'appuie probablement sur le fait que M. Janse a obtenu en partant de tiges de canne atteintes de sereh des cultures d'un bacille qu'il appelle *Bacillus sacchari.* Mais nous savons depuis les belles recherches de M. Went [1]) que ce bacille n'est très probablement autre chose que le *Bacillus subtilis,* ou bien une espèce ou variété très voisine, et ne provoque nullement la maladie en question. Il y a, entre les deux microbes, de très importants points de ressemblance. Le sereh est, d'après M. Went, une maladie infectieuse des gaînes foliaires, que l'auteur attribue à un champignon, l'*Hypocrea Sacchari* Went, forme du *Verticillium Sacchari* Went. Ses recherches si minutieuses fournissent beaucoup de preuves à l'appui de cette manière de voir. Ce qui caractérise la maladie du sereh, ce n'est pas une coloration rouge vif du parenchyme médullaire, mais la coloration rouge des faisceaux atteints de gommose, surtout de ceux qui passent des gaînes foliaires dans la tige. Il y a de plus quelques anomalies de croissance qui donnent à la plante un habitus tout particulier. Les entre-nœuds restent courts, les feuilles sont par suite disposées en éventail, des racines adventives se développent aux niveau des noeuds, et la tige se trouve ainsi enveloppée d'un réseau entremêlé de racines. Ces phénomènes diffèrent tellement de ceux offerts par la maladie du sorgho ici décrite qui nous ne pouvons même un seul instant songer à un rapport quelconque entre les deux affections.

La maladie décrite sous le nom de *„zwarte oogvlekkenziekte"* (taches oculiformes noires), par M. Krüger [2]), et qui attaque les gaînes foliaires de la canne à sucre, se caractérise par l'apparition de grandes taches rouges marquées d'une tache noire au centre. C'est donc tout autre chose que les taches du sorgho. La maladie du Saccharum semble d'après M. Krüger devoir être attribuée à un champignon, le *Cercospora vaginae.* Une forme voisine, le *Cercospora Sacchari* van Breda de Haan produit sur les feuilles de la canne à sucre des taches rouges ou brun rougeâtre entourées d'une bordure jaune, passant peu à peu au vert de la portion non attaquée. Les taches sont ordinairement allongées dans le sens des faisceaux, rubaniformes. Elles diffèrent donc des taches qui

---

[1]) *Archief voor de Java Suikerindustrie* 1893, p. 425.

[2]) W. Krüger. Mededeel. van het proefstation voor Suikerriet in West-Java. 1890. I.

apparaissent sur le Sorghum malade en ce que, à l'inverse de ce qui a lieu chez ce dernier, où chaque tache est jaune brunâtre pâle à centre rouge brun ou rouge foncé, chez la canne à sucre elles ont un centre foncé et un bord jaune clair. Au contraire, il y a une grande analogie entre les taches de la brûlure du sorgho et celles qui caractérisent, chez la canne à sucre, la maladie dite „ringvlekkenziekte" (taches annulaires), ou mieux encore celles de la même maladie chez le *Saccharum edule* (tĕbou troubou des indigènes de Java). Cette dernière maladie est causée par le *Leptosphaeria Sacchari* van Breda de Haan [1]). Ce sont également des taches jaunes, allongées dans le sens des faisceaux, entourées d'un bord brun-rougeâtre, et souvent confluentes. Ici encore le bord de la feuille est régulièrement attaqué. Comme je n'ai pas fait une étude spéciale de toutes les taches foliaires du sorgho, je ne puis nier à priori une certaine analogie avec cette maladie; et il se peut que sur les feuilles du Sorghum vivent certains champignons, donnant naissance, soit seuls soit associés aux bactéries, aux taches pathologiques des feuilles de cette plante.

Le „rood rot" (rot rouge) de la canne à sucre semble être une maladie fongique spéciale, peut-être provoquée par un Hyménomycète. La gaîne foliaire prend une couleur orangée, et se couvre d'une moisissure blanche glaireuse, qui forme de nombreux petits sclérotes, blancs à l'origine, bruns plus tard. M. WENT a décrit sous le nom de rot rouge une maladie dans laquelle la moelle de la tige se colore en rouge. L'extérieur de la tige ne présente généralement rien de particulier; mais un ou plusieurs entre-nœuds — dans ce dernier cas non consécutifs en général — sont colorés en rouge sur la coupe. Cette coloration est toutefois très irrégulière et se caractérise par des taches blanches dans le centre de la tige, souvent aplaties perpendiculairement au plus grand axe de l'organe. Cette affection est due à un champignon, décrit par M. WENT sous le nom de *Colletotrichum falcatum* [2]). La maladie dite „ananasziekte" ne se décèle pas non plus extérieurement par quelque phénomène bien saillant, sauf que la tige présente souvent une fissure. La section montre que dans les stades avancés les entre-nœuds sont creux

---

[1]) J. VAN BREDA DE HAAN. Rood rot en andere ziekten in het suikerriet. *Mededeelingen van het proefstation voor suikerriet West Java* 1892. — W. KRÜGER. *Mededeel. proefst. West-Java.* 1890 I. — WAKKER. Bladziekten te Malang; *Arch. v. d. Java Suikerindustrie*, 1e jaarg. p. 3.

[2]) WENT. *Arch. v. d. Java Suikerindustrie.* 1893. p. 265.

et colorés en noir. Ils répandent en même temps une odeur agréable rappelant celle de l'ananas. Au début de la maladie, des entre-nœuds sont colorés intérieurement en rouge pâle. Au microscope, on découvre des cellules mortes, à membranes colorées en rouge, et entre lesquelles se sont développées les hyphes, incolores ou brun pâle, du parasite: *Thielaviopsis ethaceticus*. Ce champignon transforme les dextrines et le saccharose en dextrose, fait fermenter celui-ci en donnant de l'alcool et de l'anhydride cabonique et finalement oxyde partiellement l'alcool formé en donnant de l'acide acétique. Celui-ci se combine à l'alcool, de manière qu'il y a formation d'acétate d'éthyle, ce qui explique le parfum caractéristique des plantes atteintes de cette maladie.

Résumant, nous pourrons dire que les taches des feuilles de sorgho atteintes de brûlure ne doivent pas être toujours nécessairement attribuées à des bactéries. Mais il résulte néanmoins des présentes recherches qu'il ne peut être question de quelque analogie entre les maladies de le canne à sucre dont je viens de faire mention et la maladie du sorgho qui nous a spécialement occupé.

Wageningen, décembre 1896.

Explication des planches.

Pl. III.

Fig. 1. Racine avec radicelles, atteintes de brûlure.
„ 2. Stade avancé; le cylindre central est en grande partie mis à nu, et fortement coloré.
„ 3. Coupe d'une racine malade.
„ 4. Fleurs de plantes de sorgho atteinte de brûlure.
„ 5. Tige malade, au niveau d'un nœud.
„ 6. Coupe d'une tige encore peu attaquée, avec branche latérale, enfermée dans la gaîne foliaire déjà fortement contaminée. Les faisceaux commencent à prendre une teinte jaune.
„ 7*a*. Tige encore peu attaquée, en coupe longitudinale.

Fig. 7*b*. Coupe longitudinale d'une tige, à un stade avancé de la maladie. La mœlle atrophiée s'est colorée en brun rouge foncé.
„ 8. Premières manifestations de la maladie à l'extérieur de la tige; on voit prendre naissance des taches rouges allongées.
„ 9. Portion d'une feuille fortement attaquée.
„ 10. Début de la maladie sur la face interne de gaînes foliaires. La partie centrale est déjà rouge; les faisceaux ont pris, à droite et à gauche, une teinte jaune ou orangée.
„ 11. Fragment d'une gaîne complètement envahie, dans le voisinage de la ligule.
„ 12. Couleur naturelle des membranes cellulaires de la tige, en figure schématique.

Pl. IV.

„ 1. Culture sur pomme de terre du *B. ruber ovatus*, après environ 6 jours.
„ 2. Tranche de pomme de terre ensemencée de germes provenant de plantes de sorgho atteintes de brûlure. Culture âgée de 4 jours.
„ 3. La même culture, 4 à 5 jours après.
„ 4. Culture par piqûre du *B. ruber ovatus*, sur gélatine, au bout d'environ 10 jours.
„ 4*a*. Végétation superficielle de cette culture, grossie $2\frac{1}{2}$ fois.
„ 5. Culture par piqûre du *M. aurantiacus sorghi*, âgée d'environ 10 jours.
„ 6. Culture sur pomme de terre du *M. aurantiacus sorghi.*
„ 7. Fragment stérilisé d'une tige de sorgho saine, infectée sur la partie *s* de matière provenant de plantes malades. Au bout d'environ 7 jours.
„ 8. Coupe d'une graine de sorgho; l'endosperme présente une teinte rougeâtre. Grossie 4 fois (*S. saccharatum*).
„ 9*a*. Bactéries provenant du suc de la moelle de plantes malades. Coloration à la fuchsine phéniquée de Ziehl $\left(1\frac{1}{2} \times \frac{1200}{1}\right)$.
„ 9*b*. Représentation quelque peu schématique d'une capsule de cette bactéries.

Fig. 10. Plantules germées, atteintes de brûlure; les racines adventives se sont déjà développées.

„ 11. Coupe d'une tigelle attaquée, à un grossissement de 1200 diam., après coloration à la fuchsine phéniquée de Ziehl.

„ 12. Culture du *B. ruber ovatus* sur ouate imprégnée de suc de pomme de terre, au bout d'environ 7 jours.

„ 13. *Bacillus ruber ovatus*, $\frac{1200}{1}$, coloré à la fuchsine phéniquée.

„ 14. *Micr. aurant. sorghi*, $\frac{1200}{1}$, coloré de même.

APPENDICE.

Depuis l'époque où le présent travail a été envoyé à l'impression, j'ai pu faire encore quelques observations, dont je consignerai ici les résultats.

Des cultures du *M. aurantiacus sorghi* étaient encore vivantes au bout d'une année. Des fragments de pomme de terre ensemencés au moyen de ces matériaux donnèrent de nouveau une culture abondante de micrococques légèrement ovales, d'environ 0,6 μ de diamètre, formant de courts chapelets, et se décolorant suivant la méthode de Gram-Günther. Sur agar il y eut formation d'une culture superficielle transparente, jaunâtre, et développement très net dans le canal de piqûre. La glycérine-gélatine (Nocard et Roux) donna au début des cultures complètement analogues à celles de l'année précédente; mais au bout de 2 jours la gélatine commença à se liquéfier, ce qui n'était généralement pas le cas dans les cultures décrites ci-dessus. Peut-être ce fait s'explique-t-il par la teneur plus considérable en glycérine (6 %) du nouveau substratum. Sur des fragments coupés en deux et stérilisés de tiges de sorgho intactes il prit naissance après infection des taches jaunes d'or.

Les cultures du *B. ruber ovatus*, conservées depuis douze mois sur pomme de terre, avaient perdu leur vitalité.

Des tiges malades, conservées depuis l'année précédente dans le laboratoire, ne donnaient pas de cultures, si l'on avait soin d'y découper des fragments qui n'étaient extérieurement ni crevassés ni endommagés d'autre manière.

Quatre ou cinq graines furent pulvérisées aussi rapidement que possible dans un mortier stérilisé, et la poudre mélangée ensuite à 10 $cm.^3$ de gélatine-glycérine fondue et stérilisée. Le mélange fut versé dans une cuvette de Petri. J'obtins ainsi en premier lieu les colonies à croissance rapide du *B. mesentericus vulgatus* Flügge. En second lieu

prirent naissance des colonies petites, punctiformes, jaune d'or, légèrement saillantes et visqueuses. Transplantées sur glycérine-gélatine au moyen d'un inoculation par piqûre, elles donnèrent des cultures semblables à celles du *M. aurantiacus sorghi*, sauf qu'elles liquéfiaient la gélatine. Ces cultures toutefois n'étaient pas complètement pures. J'y constatai la présence de grands micrococques ronds de 1—1,3 μ, qui ne se décoloraient pas suivant la méthode de GRAM-GÜNTHER, donnaient sur pomme de terre de grandes colonies rouge-brique à jaune rougeâtre, non-luisantes et plus au moins pulvérulentes. Il y avait en outre des cocques de petite taille, légèrement ovales, d'environ 0,5—0,6 μ, qui se décoloraient par la méthode de GRAM-GÜNTHER. Je n'ai pas essayé de mieux déterminer ces deux espèces, car on ne peut tirer de cette expérience la conclusion certaine, que la graine est exclusivement le véhicule et le propagateur du virus. La probabilité de cette hypothèse est toutefois augmentée par ce que rapporte M. ERIKSSON touchant la symbiose microplasmatique [1]). Différents microbes sont considérés par MM. LEHMANN et NEUMANN, dans leur excellent ouvrage, comme des variétés du *M. roseus* Bumm (L. et N.).

Des tiges très peu atteintes, dont la partie centrale seule était légèrement colorée en rouge carmin, m'ont fourni de nouveau, cette année, quelques cultures qui, sur gélatine, étaient au début complètement identiques à celles du *M. aurantiacus sorghi*. Dans la suite, la gélatine-glycérine fut liquéfiée. J'ai déjà signalé ci-dessus la possibilité que les différences de composition entre ce nouveau milieu et la gélatine d'abord employée (pp. 305 et 306), aient eu une certaine influence. Mais cette liquéfaction augmente la possibilité que ma bactérie soit alliée au *M. luteus* L. et N. Sur pomme de terre il apparut de même que l'année précédente, des colonies de grande étendue, jaunes, visqueuses, montrant au bout de quelque temps des îlots bien nets de teinte rougeâtre, visqueux, légèrement saillants. Quand je transportai des germes, pris aux portions jaune pur, sur de nouvelles tranches de pomme de terre, j'obtins de nouveau des cultures jaunes, consistant en des cocques de 0,5—0,6 μ de diamètre environ, qui se décoloraient par la méthode de GRAM-GÜNTHER. Dans les portions rougeâtres, je trouvai des formes plus allongées, longues d'environ 0,8—1,2 μ et larges de 0,6 μ, mais jamais des formes purement sphériques. On rapprochera de ces pro-

---

[1]) *Compt. rend. Acad. d. Sc.* Paris. 124, p. 475—477, 1897.

priétés celles du *M. bicolor* Zimmermann. J'isolai d'ailleurs aussi de la tache rouge d'une de ces cultures le *B. fluorescens* L. et N.

De ce qui précède je ne me permettrai de tirer qu'une seule conclusion, savoir que l'on ne saurait encore à présent identifier complètement le *B. ruber ovatus* et le *M. aurantiacus sorghi* à une espèce quelconque, plus ou moins bien décrite, d'entre les nombreuses bactéries chromogènes. Il faut cependant considérer comme probable que ces bactéries jouent un rôle capital dans la dégénérescence chromogène des tissus du sorgho atteint de brûlure.

Wageningen, novembre 1897.

SUR LA CONDENSATION D'UN MÉLANGE DE DEUX GAZ.

PAR

J. P. KUENEN.

Dans un mémoire de M. Duhem [1]), récemment publié, sur les mélanges de deux substances, on trouve discuté, au Chapitre III [2]), le problème de la condensation d'un mélange de deux gaz. Les résultats de ce travail sont représentés par les figures 16 [3]) et 17 [4]) du mémoire. Je me propose de me servir de la théorie de M. van der Waals [5]) pour compléter la représentation des phénomènes donnée par M. Duhem, et redresser quelques erreurs que cet auteur a commises.

De plus je communiquerai quelques données expérimentales propres à confirmer les résultats théoriques.

Dans son étude, M. Duhem se sert du potentiel thermodynamique sous pression constante [6]), qu'il considère comme une fonction de la température, de la pression et de la composition. Il y introduit les potentiels des éléments du mélange (Gibbs) et arrive aux conditions d'équilibre bien connues entre les phases coexistantes [7]):

$$\left.\begin{array}{l} F_1(\xi, \pi, \tau) - f_1(\chi, \pi, \tau) = 0 \\ F_2(\xi, \pi, \tau) - f_2(\chi, \pi, \tau) = 0 \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1),$$

où π représente la pression, τ la température, les F's les potentiels à l'état liquide, les f's les potentiels à l'état de vapeur, ξ et χ les compo-

---

[1]) *Travaux et mémoires des facultés de Lille* III. Mémoire 13. P. Duhem, Dissolutions et mélanges. Troisième mémoire, 1894.

[2]) l. c. pp. 47—75.

[3]) l. c. p. 58.

[4]) l. c. p. 66.

[5]) *Arch. Néerl.* 24; pp. 1—56.

[6]) Duhem, Le potentiel thermodynamique, 1886.

[7]) l. c. p. 52, formule (9).

sitions du liquide et de la vapeur (c.-à.-d. le rapport de la masse de la seconde substance à la masse de la première), l'indice 1 se rapportant à la substance ayant la plus haute température critique.

Si nous supposons que ξ ait été éliminé de ces deux équations et que nous considérions π, τ et χ comme les coordonnées d'un point, l'équation ainsi obtenue est celle d'une surface que M. DUHEM appelle „surface de rosée" et qui donne les conditions d'équilibre entre les deux phases, c.-à.-d. la pression et la température où, pour un mélange (χ), on voit apparaître la première trace de liquide (rosée). Si nous projetons sur le plan $\pi\tau$ les sections de cette surface par des plans perpendiculaires à l'axe des χ, on obtient les „lignes de rosée", qui donnent les pressions et températures correspondantes où pour un mélange déterminé la condensation commence. En différentiant les équations (1) par rapport à ξ, χ, π et τ et éliminant $d\xi$, on obtient l'équation suivante [1]:

$$\left[\frac{\partial F_1}{\partial\pi} + \xi\frac{\partial F_2}{\partial\pi} - \frac{\partial f_1}{\partial\pi} - \xi\frac{\partial f_2}{\partial\pi}\right] d\pi + \left[\frac{\partial F_1}{\partial\tau} + \xi\frac{\partial F_2}{\partial\tau} - \frac{\partial f_1}{\partial\tau} - \xi\frac{\partial f_2}{\partial\tau}\right] d\tau = -(\chi - \xi)\frac{\partial f_2}{d\chi}d\chi \quad (2);$$

et de (2) l'on déduit, au moyen de relations thermodynamiques bien connues [2]:

$$\frac{E}{\tau}\left[(1+\xi)Q - (1+\chi)q + (\chi-\xi)l_2\right] d\tau + \left\{(1+\xi)V - (1+\chi)v + (\chi-\xi)\left[v + (1+\chi)\frac{\partial v}{\partial\chi}\right]\right\} d\pi$$
$$= -(\chi-\xi)\frac{\partial f_2}{\partial\chi}d\chi \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3),$$

où Q, q et l_2 sont des quantités déterminées de chaleur, V et v les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur.

Au moyen de cette équation et de quelques hypothèses M. DUHEM détermine la forme et la position relative des lignes de rosée, entre les deux courbes de tensions de vapeur des deux substances pures; il y ajoute ce qu'il appelle la „ligne critique", c.-à.-d. le lieu des points où les phases coexistantes deviennent identiques. De cette façon il a obtenu les figures 16 et 17 de son mémoire. Voici en abrégé ses conclu-

[1]) l. c. p. 53, formule (10).
[2]) l. c. p. 54, formule (13).

sions: pour deux groupes de mélanges, rapprochés des substances pures, la condensation *est* normale à toutes les températures jusqu'à la température critique; pour un groupe intermédiaire une condensation rétrograde *est possible.*

D'après M. Duhem [1]) les principaux traits de sa théorie ont déjà été exposés en 1888 [2]) dans son mémoire sur la condensation du mélange de Cailletet d'acide carbonique et d'air. Je n'ai pas l'intention de réfuter cette assertion cependant assez vague; je ferai toutefois remarquer que 1. M. Duhem avoue lui-même qu' en 1888 la ligne critique n'avait pas encore été prise en considération, 2. la forme particulière de la ligne de rosée était bien introduite comme hypothèse, mais n'avait pas encore servi à prédire le phénomène de la condensation rétrograde [3]), et que 3. à cette époque ses résultats étaient considérés comme donnant l'explication de l'expérience de M. Cailletet („Nous n'avons pas besoin de faire ressortir l'accord que ces conséquences présentent avec les faits que M. Cailletet a observés" [4]), tandis que maintenant il écrit: „or ces conclusions ne sont pas conformes aux observations de M. Cailletet, etc..." [5]). Il me semble donc que ma priorité en ce qui concerne le prédiction et la confirmation expérimentale de la condensation rétrograde est indiscutable [6]). D'ailleurs son explication complète, et en général celle des phénomènes critiques des mélanges, que j'ai déduite de la théorie de van der Waals, n'est pas renfermée dans la théorie de Duhem, parce que de cette dernière ne résultent pas la composition,

---

[1]) l. c. passim, p. 71: „En 1888 nous avons proposé" et „en résumé, dès ce moment nous avons esquissé le principaux traits de la théorie que l'on vient de lire; nous avions seulement omis de considérer la ligne critique du mélange."

[2]) P. Duhem. *Journ. de Phys.* 2, VII, p. 158, 1888.

[3]) Lorsque M. Duhem écrit (l. c. 1888, p. 166): „à ce moment le liquide disparaît pour ne plus reparaître sous aucune pression", d'après l'accord qu'il croit trouver avec l'expérience de Cailletet, il a en vue non la disparition de la phase liquide par une diminution graduelle dans la quantité, mais par l'aplatissement et l'évanouissement de la surface liquide, bien que, d'après son dernier mémoire, l'application conséquente de sa théorie l'aurait conduit à tirer cette conclusion que l'expérience de Cailletet n'est qu'une fausse image des phénomènes de condensation. Voir le compte rendu du mémoire de M. Duhem de 1888, dans *Beibl.* 13. p. 156, par M. P.

[4]) P. Duhem 1888, p. 167.

[5]) P. Duhem 1894, p. 74.

[6]) *Arch. Néerl.*, 26, pp. 374 et ssv.

la densité ni la quantité des phases coexistantes. Ainsi donc, lorsque M. DUHEM écrit [1]): „la théorie donnée par M. VAN DER WAALS et par M. KUENEN concorde entièrement avec celle que nous venons de développer'', nous devons interpréter ces mots en ce sens que les résultats de M. DUHEM, relatifs à la condensation des mélanges gazeux, pour autant qu'ils sont exacts, sont compris dans la théorie plus générale de M. VAN DER WAALS. Nous verrons néanmoins que la méthode graphique introduite par M. DUHEM, avec π et τ comme axes des coordonnées, représente les phénomènes d'une façon très claire et peut même servir à prédire des faits qui ne se déduiraient pas aussi facilement de la surface de VAN DER WAALS.

Si nous comparons toutefois les conclusions de M. DUHEM, résumées tantôt, avec ce que nous pouvons déduire de la surface thermodynamique de VAN DER WAALS, nous trouvons une différence frappante. Le résultat le plus général de la théorie de VAN DER WAALS au point de vue du problème qui nous occupe, c'est l'existence de ce qu'il a appelé le premier pli, dont le point de plissement apparaît sur la partie possible de la surface dès que la température vient à être située entre les températures critiques des deux substances pures. Ce point de plissement ne peut coïncider avec le point que j'ai appelé point de contact critique, que dans un seul cas particulier et à une température déterminée; en général il dévie de l'un ou l'autre côté du pli, généralement du côté du liquide; il *doit* donc y avoir condensation rétrograde entre deux températures déterminées pour *tous* les mélanges possibles entre les deux substances, et non comme dit M. DUHEM pour un groupe de mélanges entre certaines limites. Les figures 16 et 17 sont donc inexactes. Pour arriver à une représentation correcte des phénomènes, nous allons nous servir de la méthode de M. DUHEM, et s'il est nécessaire faire usage du résultat général de la théorie complète, formulé tantôt: de cette façon l'erreur commise par M. DUHEM se manifestera d'elle-même.

Nous avons vu que M. DUHEM trace les courbes qui se rapportent au commencement de la condensation (lignes de rosée). Il semble naturel d'y ajouter les courbes qui donnent la relation entre π et τ à la fin de la condensation d'un mélange déterminé. Les formules correspondantes sont analogues à (2) et (3). Des mêmes équations d'équilibre (1) nous déduisons par différentiation et élimination de $d\chi$ deux autres formules

[1]) l. c. 1894, p. 73.

où L_2 seul est une nouvelle quantité dont la signification est analogue à celle de l_2 [1]); pour plus de clarté nous avons affecté d'accents les autres grandeurs.

$$\left[\frac{\partial F_1}{\partial \pi} + \chi' \frac{\partial F_2}{\partial \pi} - \frac{\partial f_1}{\partial \pi} - \chi' \frac{\partial f_2}{\partial \pi}\right] d\pi$$
$$+ \left[\frac{\partial F_1}{\partial \tau} + \chi' \frac{\partial F_2}{\partial \tau} - \frac{\partial f_1}{\partial \tau} - \chi' \frac{\partial f_2}{\partial \tau}\right] d\tau = -(\chi' - \xi') \frac{\partial F_2}{\partial \xi} d\xi \quad . \ . \ (4);$$

d'où

$$\frac{E}{\tau}\left[(1+\xi')\,Q' - (1+\chi')\,q' + (\chi'-\xi')\,L_2\right] d\tau +$$
$$\left\{(1+\xi')\,V' - (1+\chi')\,v' + (\chi'-\xi')\left[V' + (1+\xi')\frac{\partial V'}{\partial \xi'}\right]\right\} d\pi$$
$$= -(\chi'-\xi')\frac{\partial F_2}{\partial \xi} d\xi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5).$$

La direction des deux lignes s'obtient en posant dans (3) et (5) respectivement $d\chi = 0$ et $d\xi = 0$. Des deux formules ainsi obtenues l'une se trouve dans le mémoire de M. DUHEM [2])

$$\left(\frac{d\pi}{d\tau}\right)_v = -\frac{E}{\tau}\,\frac{(1+\xi)\,Q - (1+\chi)\,q + (\chi-\xi)\,l_2}{(1+\xi)\,V - (1+\chi)\,v + (\chi-\xi)\left\{v + (1+\chi)\frac{\partial v}{\partial \chi}\right\}} \quad (6).$$

$$\left(\frac{d\pi}{d\tau}\right)_l = -\frac{E}{\tau}\,\frac{(1+\xi')\,Q' - (1+\chi')\,q' + (\chi'-\xi')\,L_2}{(1+\xi')\,V' - (1+\chi')\,v' + (\chi'-\xi')\left\{V' + (1+\xi')\frac{\partial V'}{\partial \xi'}\right\}} \quad (7).$$

Faisons observer que (6) et (7) ne se rapportent à un même mélange que si nous posons $\chi = \xi'$, c.-à.-d. si la phase vapeur de la courbe de M. DUHEM a la même composition que la phase liquide de la nôtre.

Par élévation de température les deux courbes se rapprochent et finissent par se rencontrer en un point correspondant au point de plissement de VAN DER WAALS. En ce point, les phases ont même composition et même densité. Pour introduire cette condition, nous allons diviser numérateur et dénominateur par $\chi-\xi$ et $\chi'-\xi'$, et après quelques transformations nous trouvons:

---

[1]) DUHEM l. c. 1894, pp. 6—8.

[2]) DUHEM, l. c., 1894, p. 56, formule (16).

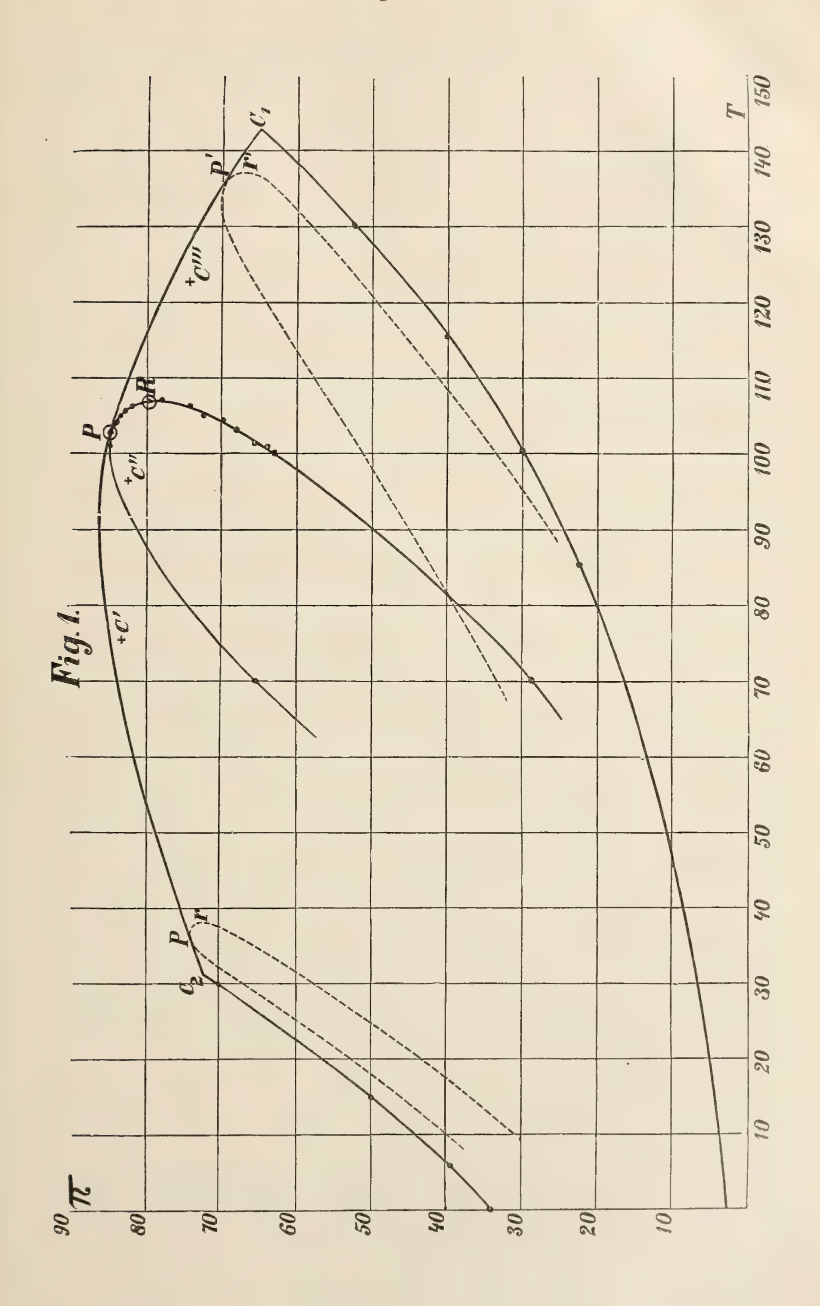
$$\left(\frac{d\pi}{d\tau}\right)_v = -\frac{E}{\tau}\frac{-q-(1+\xi)\dfrac{q-Q}{\chi-\xi}+l_2}{-(1+\xi)\dfrac{v-V}{\chi-\xi}+(1+\chi)\dfrac{\partial v}{\partial\chi}} \quad . \; . \; . \; . \; (8)$$

$$\left(\frac{d\pi}{d\tau}\right) = -\frac{E}{\tau}\frac{-Q'-(1+\chi')\dfrac{q'-Q'}{\chi'-\xi'}+L_2}{-(1+\chi')\dfrac{v'-V'}{\chi'-\xi'}+(1+\xi')\dfrac{\partial V'}{\partial\xi'}} \quad . \; . \; (9).$$

Si maintenant χ se rapproche de ξ, et χ' de ξ', toutes les quantités dans (8) et (9), même les quatre fractions, demeurent finies. De plus

$$\xi = \chi = \xi' = \chi' \;,\; q = Q = q' = Q' \;,\; v = V = v' = V' \;,$$
$$l_2 = L_2 \;,\; \frac{\partial v}{\partial\chi} = \frac{\partial V'}{\partial\xi'} \,;$$

et comme le point considéré a les propriétés d'un point de plissement, les dérivées vers lesquelles tendent les quatre fractions deviennent identiques deux à deux. Les expressions (8) et (9) deviennent donc égales au point de plissement, ce qui veut dire que les deux courbes sont tangentes entre elles. Deux courbes correspondantes forment ce que nous appellerons une *courbe limite*. Le point de rencontre des deux courbes coïncide avec le point de plissement et est situé sur la „ligne critique", que pour cette raison nous préférons appeler *ligne de plissement*. Pour trouver la direction de la courbe de plissement en un point donné, nous devons faire usage des conditions auxquelles il est satisfait en un point de plissement. Ces conditions sont entre autres $\chi = \xi$, $V = v$. Ensuite si nous posons $d\tau = 0$, dans (3) par exemple, nous trouvons la relation entre $d\pi$ et $d\chi$ sur la courbe connodale du pli. Au point de plissement $\dfrac{d\pi}{d\chi} = 0$. Introduisant cette condition nous trouvons comme caractères d'un point de plissement $\dfrac{df_2}{d\chi} = 0$, et de même nous tirons de (5) $\dfrac{dF_2}{d\xi} = 0$ (conséquemment $\dfrac{df_1}{d\chi} = 0$, $\dfrac{dF_1}{d\xi} = 0$). Ces conditions, ainsi que $\chi = \xi$, $V = v$, et $\chi' = \xi'$, nous pouvons maintenant les introduire de nouveau dans les équations complètes (3) et (5): ce faisant nous obtenons la relation entre $d\pi$ et $d\tau$ le long de la courbe de plissement; on trouve ainsi que le $\dfrac{d\pi}{d\tau}$ est le même que le $\dfrac{d\pi}{d\tau}$ au point de plissement de


Fig. 1.
π
T
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
P
R
P'
r'
P
r

la courbe limite, de sorte qu'il est ainsi démontré que la courbe limite est tangente à la courbe de plissement, et que cette dernière est l'enveloppe des courbes limites.

Nous arrivons au même résultat en faisant le raisonnement suivant basé sur les propriétés du pli. Considérons un mélange déterminé et sa température de plissement. Par élévation de la température vers cette température de plissement, la variation de pression peut être considérée comme produite par deux phénomènes: l'un consistant en ce que la composition propre au point de plissement approche de la composition du mélange, l'autre consistant dans la variation de la pression au point de plissement lui-même. A mesure que la température se rapproche de la température de plissement du mélange, la première partie de la variation de pression tend vers zéro, parce que $\frac{d\pi}{d\chi} = 0$ le long de la courbe connodale. Il ne reste donc que la variation de pression au point de plissement même. Le $\frac{d\pi}{d\tau}$ au point de plissement du mélange est donc égal à la même quantité le long de la courbe de plissement, c. q. f. d. [1])

Au lieu des figures 16 et 17 de M. Duhem nous obtenons donc une figure comme la figure 1. Les courbes sont expérimentales pour la plus grande partie. La figure représente le cas de mélanges d'acide carbonique et de chlorure de méthyle. La courbe de tensions de vapeur de CH_3Cl est tracée d'après mes propres observations [2]), celle pour CO_2 est empruntée à M. Amagat [3]); elles aboutissent aux deux points critiques C_1 et C_2. La courbe limite tracée se rapporte à un mélange à $^2/_5$ de CO_2 et $^3/_5$ de CH_3Cl, que j'ai déjà étudié en 1892. J'ai publié une partie de mes résultats dans un précédent travail [4]). Bien que peu nombreuses mes observations, représentées graphiquement d'après la méthode de M. Duhem, sont suffisantes pour montrer la forme de la courbe limite avec une grande approximation: le résultat est pleinement d'accord avec les prévisions théoriques.

---

[1]) Nous voyons ainsi qu'une intersection de la ligne critique et de la ligne de rosée, ainsi que M. Duhem le représente sur ses figures, est impossible.

[2]) *Arch. Néerl.*, 26, pp. 392—395.

[3]) *Journ. de Phys.*, (3), 1, p. 288.

[4]) Voir *Commun. Leiden Labor. Phys.* no. 4, p. 13.

Temp.	Pression initiale	Pression finale
70	28,8	64,9
100	63,1	—
100,6	63,3	84,4
101,5	65,7	84,7
103,0	67,9	84,0
104,0	69,7	83,8
105,0 [1]	72,2	83,2
106,1	74,0	82,1
106,7	78,6	80,2

De ces nombres nous déduisons comme température et pression probables du point de contact critique: 106,8 et 79,5 (point *R*).

La courbe de plissement a été tracée de telle façon qu'elle touche la courbe limite du mélange $^2/_5$ CO_2 au point de plissement *P*. Nous ne devons pas nous attendre à voir les points critiques C', C'', C''' des autres mélanges se placer sur la courbe de plissement. Car ces points ont été déterminés à une époque où je n'avais pas encore connaissance de la différence qui existe entre la température du point de plissement et celle du point de contact critique. L'exactitude de l'observation était donc impossible, et la seule chose que nous puissions dire avec certitude, c'est que les points obtenus doivent être situés quelque part entre les deux points critiques *p* et *r*, et plutôt plus près de *r* que de *p*: nous avons tracé la courbe de plissement par rapport à C', C'' et C''' de manière à s'accorder avec cette supposition. Nous avons ajouté à la figure deux courbes pointillées qui n'ont pas de base expérimentale; mais elles servent à faire voir la diminution progressive de la largeur des courbes limites et leur transition dans les courbes de tensions de vapeur.

Une interprétation plus étendue de la figure me semble à peine nécessaire. On voit que toutes les courbes limites ont une tangente verticale, de sorte que toutes les courbes limites doivent présenter la condensation rétrograde entre les points critiques *p* et *r*. La ligne joignant tous les points *r* se termine aux deux points critiques C_1 et C_2, ce qui est contraire aux figures de M. Duhem, qui fait aboutir cette ligne en deux points y_1 et y_2 de la ligne de plissement. On voit comment il est possible, sans aucune discontinuité, que les mélanges qui ne diffèrent que

[1]) l. c.; nous avions trouvé par un calcul préliminaire 73,3 et 83,8.

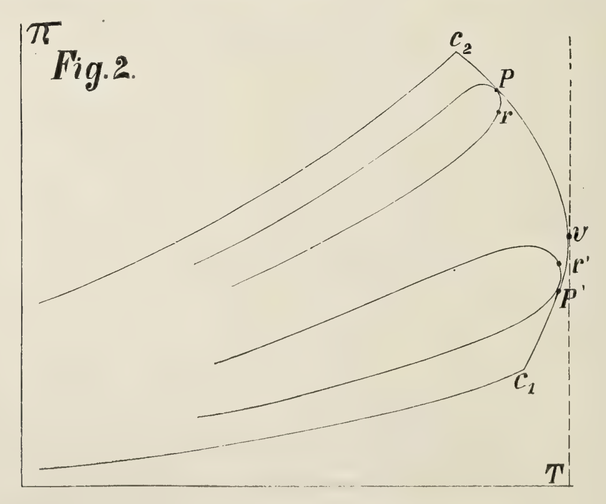
[2]) *Arch. Néerl.*, 26, pp. 398, 401, 403.

fort peu des substances pures présentent déjà la condensation rétrograde et une tangente verticale, alors qu'il n'en est pas ainsi pour les substances pures elles-mêmes.

Faisons encore observer que ce n'est que dans un cas exceptionnel que la pression de plissement d'un mélange est en même temps pression maxima: la situation de ce maximum sur la branche liquide ou sur la branche vapeur de la courbe limite dépend de cette circonstance que la courbe s'élève ou s'abaisse au point considéré. Les deux cas s'observent sur la figure.

L'intersection de deux courbes limites donne la pression et la température à laquelle les mélanges, auxquels les courbes appartiennent, peuvent coexister.

Il y a quelque temps [1]) j'ai fait voir la possibilité d'une seconde espèce de condensation rétrograde, où par compression on verrait se former et disparaître ensuite une phase vapeur au lieu d'une phase liquide. Dans ce cas le point de plissement doit être situé du côté de la vapeur par rapport au point de contact critique. Dans la représentation graphique dont nous faisons usage, ce fait se traduit de la façon suivante: le point de plissement est situé plus bas que le point de contact critique, de sorte que ce dernier est placé sur la branche liquide de la courbe limite. Tenant compte du rapport entre la courbe limite et la courbe de



[1]) *Arch. Néerl.*, 26, p. 388.

plissement, nous voyons que ce cas se présente lorsque la courbe des tensions de vapeur C_1 est placée au-dessus de la courbe C_2; et même pour une partie des mélanges si la courbe de plissement a une tangente verticale, ou, ce qui revient au même, si pour quelques mélanges le point de contact critique est extérieur aux températures critiques des deux substances.

La figure 2 montre quelle serait la position des courbes, dans le cas où certains mélanges auraient une température critique supérieure à celle des substances pures. Une des courbes limites a son point p au-dessus de r, l'autre a un point de plissement situé au-dessous de v, où la tangente à la courbe de plissement est verticale, p' est donc placé plus bas que le point de contact critique r', et entre les deux températures correspondantes on doit observer une condensation rétrograde de seconde espèce. C'est à l'expérience de décider si un pareil cas peut se présenter.

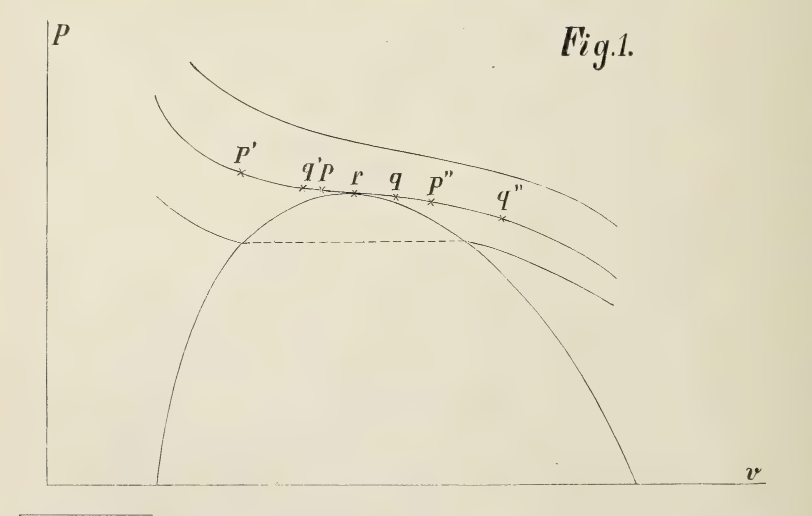
DE L'INFLUENCE DE LA PESANTEUR SUR LES PHÉNOMÈNES CRITIQUES DES SUBSTANCES SIMPLES ET DES MÉLANGES.

PAR

J. P. KUENEN.

---

1. Le fait que dans le voisinage du point critique, en vertu de la forte compressibilité, la pesanteur a une influence considérable a déjà été remarqué par M. GOUY [1]). Elle a pour effet de donner à la substance enfermée dans un tube des densités notablement différentes à différents niveaux. Les variations de pression avec la hauteur sont déterminées par la relation $dp = -\frac{1}{v}\,gdh$, v étant le volume et g l'accélération due à la pesanteur; tout près du point critique, à une petite valeur de dp correspond une grande valeur pour dv. Pour des calculs numériques



[1]) *Compt. Rend.*, 115, pp. 720—722.

la connaissance exacte des isothermes dans ce voisinage est nécessaire. M. GOUY a calculé pour l'acide carbonique quelques valeurs au moyen de la formule de M. SARRAU; on trouvera des résultats dans un tableau accompagnant son travail précité.

Dans la représentation graphique avec p et v comme coordonnées, la grande compressibilité se traduit par la faible inclinaison des isothermes. Les divers états d'une substance formant une colonne verticale sont donnés par les différents points d'un arc d'isotherme. A quelque distance du point critique cet arc cet très court et peut être considéré comme un point pour les différences de niveau ordinaires dans les expériences sur l'état critique, soit 10 à 20 cm.; mais tout près du point critique la longueur de cet arc devient notable.

D'après le tableau de M. GOUY, on trouve pour l'acide carbonique que tout près du point critique une différence de niveau de 10 cm. donne une différence de 6% dans la densité, et à 20 cm. de différence de hauteur correspond une différence de densité d'environ 10%. A une température donnée et pour un certain volume moyen, la longueur du petit arc de courbe, ou, ce qui revient au même, le nombre des phases qui sont en équilibre et superposées dans le tube, ne dépend que de la hauteur de la colonne, qui à son tour est en relation simple avec la quantité de substance et la capacité du tube d'expérimentation.

Supposons que la température s'abaisse vers la température critique, le volume occupé par la substance restant constant. Le volume moyen (ou la densité moyenne) resteront constants pendant cette opération, mais la longueur de la courbe augmentera à mesure que décroît l'inclinaison des isothermes, et l'arc s'étalera plus ou moins suivant l'axe des v, la distribution des densités de part et d'autre de la valeur moyenne étant asymétrique. Trois cas peuvent se présenter; à mesure que l'on s'approche de la température critique l'arc de courbe peut être laissé à la gauche [1]) ou à la droite [2]) du point critique, ou bien encore le point critique peut passer par l'arc lui-même [3]). Dans les cas A et B la substance restera homogène. Ce n'est qu'en abaissant davantage la température que l'on atteindra la courbe limite, également représentée sur la figure. A ce moment apparaîtra une très petite quantité d'une seconde

---

[1]) (cas A, $p'\,q'$ sur la fig. 1).
[2]) (cas B, $p''\,q''$ „ „ „).
[3]) (cas C, prq).

phase (en supposant qu'il n'y ait pas de retard): dans le cas A on verra se former une bulle de vapeur au sommet du tube, correspondant au point q'; dans le cas B une gouttelette de liquide se formera au fond, en p''. A mesure que la température s'abaisse, ces quantités augmentent. L'état de la substance alors présente dans le tube est donnée par deux portions d'isotherme, partant toutes deux de la courbe limite, l'une vers le côté vapeur, l'autre vers le côté liquide. A partir du niveau où les deux phases sont en contact, les densités augmentent vers le bas et diminuent vers le haut. Mais la pesanteur n'a aucune influence sur les conditions d'équilibre, et à une température donnée les phases en contact sont toujours les mêmes. A quelque distance de la température critique, les longueurs des courbes diminuent et bientôt elles se réduisent pratiquement à deux points de la courbe limite. Avec une quantité donnée de substance enfermée dans un tube au-dessus de mercure, ces trois cas peuvent être réalisés en prenant le volume d'abord un peu plus petit, puis un peu plus grand que le volume critique. Mais qu'arrivera-t-il si l'on prend le volume à peu près égal au volume critique (cas C)? A la température critique l'une des phases, à un certain niveau du tube, aura exactement la densité et la pression critiques. Cette phase est représentée par le point r, où l'isotherme critique touche la courbe limite. Immédiatement au-dessous de la température critique, on verra apparaître en ce point du tube d'abord un nuage puis un ménisque très plat. Le niveau du tube où le phénomène se manifeste dépend du volume choisi. Ainsi donc: entre deux limites de volume situées de part et d'autre du volume critique, et dont la distance peut-être déduite de la forme de l'isotherme critique et de la hauteur de la colonne, une surface liquide apparaîtra à différents niveaux dans le tube, et d'autant plus haut que le volume sera plus petit; ce phénomène se manifestera d'ailleurs toujours à la même température, la température critique de la substance employée. Dans le cas de l'acide carbonique enfermé dans un tube de 10 cm. environ, la distance de ces limites entre lesquelles la surface liquide se montrera dans le tube atteint 6% du volume total, d'après les calculs de M. Gouy. Les expériences de M. Gouy [1]) et les miennes [2]) ont donné pour cette distance des valeurs de l'ordre de grandeur calculé.

---

[1]) Gouy, *Compt. Rend.*, 116, p. 1289.

[2]) Voir pp. 274 et ssv. du présent volume.

On peut déduire de ce qui précède ce que l'on observera en chauffant la substance sous volume constant. Si le volume est plus petit qu'un volume déterminé v_1, le liquide augmentera régulièrement, et à une température encore plus ou moins éloignée de la température critique, il remplira tout le tube. Si le volume est plus grand qu'un certain volume v_2, le liquide diminuera pendant l'opération et disparaîtra complètement. Entre v_1 et v_2 le niveau du liquide pourra encore s'élever ou s'abaisser, mais finira par s'aplatir et disparaître à une température indépendante du volume choisi. Cette température n'est autre que la température critique.

Jai déjà exprimé ceci sans plus de détails précédemment [1]). On voit que la „méthode du ménisque", pour la détermination des températures critiques, est pleinement justifiée. Et il en est de même de la méthode ainsi qu'elle a été d'abord décrite par ANDREWS, et qui consistait à faire varier le volume à température constante au lieu de faire varier la température sous volume constant, bien que cette dernière méthode me paraisse préférable en pratique; si la substance est pure la méthode doit donner des valeurs exactes pour la température critique, et les différences entre les résultats des diverses méthodes tiennent à la présence d'impuretés ou bien au peu de précision des méthodes rivales. La méthode des densités (MATHIAS) [2]) qui convient parfaitement pour la détermination du volume critique, quand la température critique est connue, n'est pas recommandable pour la détermination de la température critique elle-même, car une extrapolation est toujours nécessaire, même quand la méthode est appliquée avec le plus grand soin. [3]) Quelle que soit la méthode employée, il est désirable d'agiter la substance, car les impuretés, qui ne font jamais entièrement défaut, produisent des retards, donc des différences de densité. [4])

Remarquons encore que la méthode en question permet de mesurer la pression critique, donc avec une assez grande approximation, le volume critique de la substance. Si l'on prend le volume égal à celui où le ménisque apparaît et disparaît au milieu du tube, l'erreur est très petite. On a parfois pris pour volume critique celui où le liquide remplissait

---

[1]) Voir plus haut, pp. 274 et ssv.

[2]) CAILLETET et MATHIAS, *Compt. Rend.*, 102, p. 1202; 104, p. 1563.

[3]) AMAGAT, *Compt. Rend.*, 114 pp. 1093—1098.

[4]) Voir plus haut, pp. 279 et ssv.

entièrement le tube au moment de la disparition du ménisque: ce procédé conduit à des résultats erronés.

II. Pour trouver l'influence de la pesanteur sur les phénomènes critiques des mélanges de deux substances, je me servirai de la surface ψ de VAN DER WAALS [1]). Je supposerai qu'il n'existe qu'un seul pli, le pli liquide-vapeur. A la page 35 de son mémoire il parle de l'action des forces extérieures; nous n'avons qu'à appliquer ici ses résultats. Nous pouvons chercher la surface ψ soit pour un poids constant du mélange, soit pour un nombre constant de molécules. Dans le cas présent la première méthode est préférable comme étant plus simple. M. VAN DER WAALS démontre que si des phases sont en équilibre sous l'influence de la pesanteur $\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_v$ [2]) a une valeur constante dans le premier cas que nous considérons, tandis que dans l'autre cette quantité varie avec la hauteur, et c'est la quantité $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v \times (M_2 - M_1)\, gh$ (M = poids moléculaire) qui est constante. Nous nous servirons donc de la première méthode. Afin de bien faire voir au moyen de la surface quelles phases seront représentées dans une colonne verticale, nous nous figurerons tracées sur la surface les courbes pour lesquelles $\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_v$ est une constante. Je les appellerai „courbes de pesanteur". Les phases en question forment par leur ensemble un arc d'une telle courbe. (Pour des substances simples les courbes de pesanteur coïncident avec les isothermes).

Une seconde condition nous permet de déterminer quels sont les points de la courbe de pesanteur qui correspondent à des hauteurs déterminées de la colonne. Cette condition est simplement $dp = -\frac{g}{v}\, dh$, et est en elle même évidente, indépendamment de sa déduction thermodynamique. Représentons encore sur la surface les isopièzes

$$\left\{ p = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x = \text{constante} \right\},$$

dont la détermination est analogue à celle des courbes de pesanteur;

---

[1]) VAN DER WAALS, *Archiv. Néerl.* 24, pp. 1—56.

[2]) x = composition. Le v affectant la dérivée comme indice exprime que v est maintenu constant pendant la dérivation.

nous avons maintenant deux faisceaux de courbes qui vont nous permettre de déterminer les phases représentées dans le tube. Pour arriver à notre but il suffira de considérer les courbes dans la région critique. Nous y arriverons le plus rapidement en nous servant de la relation entre dp d'un côté et dx (ou dv) de l'autre le long de la courbe de pesanteur. Cette relation est exprimée par une formule donnée à la page 37 du mémoire de M. VAN DER WAALS:

$$\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}\right\} dx = -\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p dp \quad \ldots\ldots \quad (1);$$

ce qui donne par l'intermédiaire de relations bien connues:

$$\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2\right\} dx = -\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v dp. \quad \ldots \quad (2).$$

Soit

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2 = A \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3);$$

cet A est l'expression qui, avec $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}$ et $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$, détermine la stabilité. En tous les points de la courbe connodale $A > 0$ sauf au point de plissement, qui appartient aussi à la courbe spinodale, et où par conséquent $A = 0$.

Si nous substituons dans (1) et (2) en tenant compte de ce qu'en général au point de plissement $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p$ ou $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v \gtrless 0$, nous trouvons

$$\frac{dp}{dx} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dx}{dp} = \infty.$$

Ceci revient à dire qu'au point de plissement l'isopièze et la courbe de pesanteur ont un élément commun. Comme au point de plissement l'isopièze touche la courbe connodale, il en sera de même de la courbe de pesanteur. La fig. 2 représente le cas d'un point de plissement situé du côté des petits volumes. Dans ce cas la pression est maxima au point de plissement et

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p > 0 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_v > 0$$

non seulement en ce point lui-même mais encore tout près de ce point. Comme d'ailleurs $A > 0$, dx et dp ont des signes contraires d'après (1)

et (2) et les deux courbes (isopièze et courbe de gravitation) se coupent comme l'indique la fig. 2. Il résulte de là que dans la projection v, x non seulement le $\frac{dv}{dx}$ mais encore le $\frac{d^2v}{dx^2}$ est le même pour les deux courbes au point P. Les courbes ont même rayon de courbure.

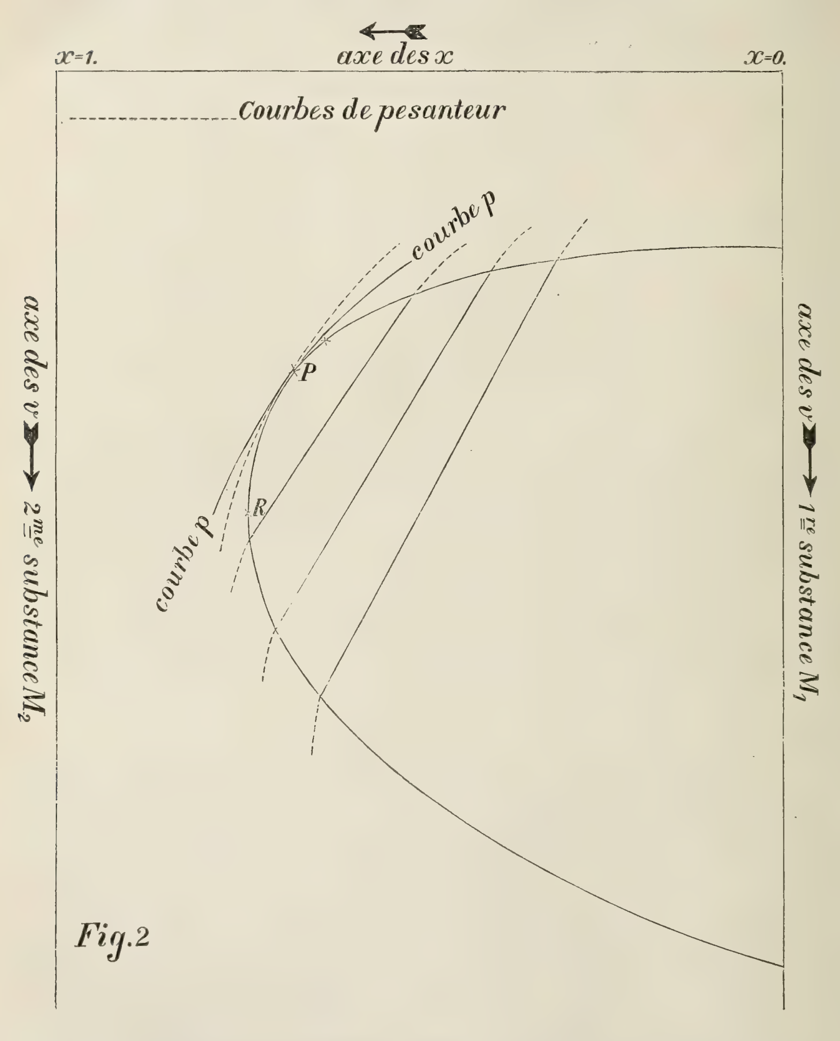


Fig. 2

Nous pouvons soumettre cette proposition à l'épreuve de la façon suivante. En des points correspondants de la courbe connodale les

$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_x$ et $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$ ont la même valeur. La première relation revient à dire que la pression est la même dans les deux points. En approchant du point de plissement les deux points correspondants se rapprochent et finissent par coïncider en ce point même. Nous déduisons de là immédiatement qu'en P l'isopièze a un élément commun avec la courbe connodale, donc lui est tangente. Le même raisonnement s'applique à la courbe le long de laquelle $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$ est constant, de sorte que la courbe de pesanteur touche aussi la courbe connodale en P. Les deux courbes sont donc tangentes, et comme de plus elles doivent se couper elles ont même $\frac{d^2v}{dx^2}$.

Il suffira donc de déterminer le $\frac{d^2v}{dx^2}$ pour l'une d'elles. Nous calculerons le $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$, c'est à dire la valeur correspondant à l'isopièze [1]).

De $dp = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v dx + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x dv$ nous déduisons

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p = -\frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}}{\frac{\partial \psi^2}{\partial v^2}}.$$

Comme d'ailleurs, pour toute fonction Φ,

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_p = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_v + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial v}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p,$$

on a

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_p = \frac{-\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^2 \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^2 \partial v} + 2\,\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\,\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial v^2}\,\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 \frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3}}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^3}.$$

---

[1]) L'idée de considérer le signe de $\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_p$ au point de plissement a été empruntée à une lettre que M. VAN DER WAALS m'a adressée après la communication de mon mémoire à la Société de Physique de Londres, le 24 mai 1895.

Dans cette expression nous introduisons maintenant la quantité A définie par (3). Nous arriverons ainsi à

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_2}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^2} + \frac{\frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3}}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^3} A.$$

Cette relation est généralement vraie. Elle peut servir à trouver l'allure des courbes p dans la projection v, x. Au point P où nous avons à chercher cette expression, $A = 0$ et $\frac{\partial A}{\partial v} > 0$, parce qu'un point s'écartant de P dans la direction de l'axe des v positif entre dans la région instable. Au point de plissement on a donc

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_x}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^2} > 0,$$

ce qui veut dire que les courbures de l'isopièze et de la courbe de pesanteur sont dirigées dans le même sens que celle de la courbe connodale.

Un raisonnement semblable peut servir à trouver la position relative des courbes dans le cas où le point de plissement est situé du côté des grands volumes. Alors $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_p < 0$ parce que $\frac{\partial A}{\partial v} > 0$ et l'on voit encore une fois que la courbure a le même signe que pour la courbe connodale au point de plissement.

Quant à la seconde surface relative à un nombre constant de molécules, les conditions qui s'y rapportent se déduisent de celles de la première surface par de simples substitutions:

$$\psi = \frac{\psi'}{M_1 (1 - x') + M_2 x'} \qquad v = \frac{v'}{M_1 (1 - x') + M^2 x'}$$

$$x = \frac{M_2 x'}{M_1 (1 - x') + M_2 x'},$$

les accents indiquant que les quantités qui en sont affectées se rapportent à la deuxième surface. On peut du reste obtenir ces relations directement. Nous avons déjà dit que les formules deviennent moins simples. Au lieu de (1) nous avons [1]):

[1]) Van der Waals, l. c., p. 42, en posant $P_1 = P_2 = gh$.

$$\left\{\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2} - \frac{\left(\dfrac{\partial^2 \psi'}{\partial x' \partial v'}\right)^2}{\dfrac{\partial^2 \psi'}{\partial' v^2}}\right\} d x' = -\left\{\left(\frac{\partial v'}{\partial x'}\right)_p + \frac{(M_1 - M_2)\, v'}{M_1\,(1 - x') + M_2\, x'}\right\} dp.$$

Dans le cas présent le signe du second membre ne peut pas être fixé en général. Si nous faisons abstraction du cas spécial où les coefficients s'annulent, la conclusion relative au point de plissement reste la même. Si $M_1 > M_2$ comme c'est le cas pour CO_2 et $CH_3\,Cl$ [1]), le coefficient est positif, mais cela n'est pas toujours nécessaire. Pour de très grands volumes, où $\left(\frac{\partial v'}{\partial x'}\right)_p$ est presque nul, le signe dépend entièrement de $M_1 - M_2$, mais près du point de plissement il n'en est pas de même. Dans chaque cas particulier on aura à déterminer le signe du second membre. Toutefois cela n'a aucune influence sur la conclusion générale relative au point de plissement, qui forme la base de tout notre raisonnement.

La conclusion en question est suffisante pour trouver les phénomènes critiques d'un mélange soumis à l'action de la pesanteur. La méthode la plus naturelle pour décrire les phénomènes consiste à chercher ce qui arrive lorsqu'on fait varier le volume à la température considérée. Dans le cas représenté fig. 2, si nous ne tenions pas compte de la pesanteur, nous aurions ceci [2]): entre deux températures déterminées, différentes pour chaque mélange, la température du point de contact critique T_R et le point de plissement T_P ($T_R > T_p$), un accroissement de volume fait que le points représentatif du mélange traverse la courbe connodale entre les points P et R. On observe alors une condensation rétrograde de première espèce (c. r. I), c.-à.-d. qu'il apparaît une phase liquide dont la quantité augmente jusqu'à un certain point pour diminuer ensuite et disparaître. En deçà de T_p la condensation est normale: si le volume augmente la surface liquide apparaît au sommet du

1) *Communic. Leiden. Labor. Phys.* n°. 4.

2) *Ibid.* p. 8.

tube et la quantité de liquide décroît jusqu'à zéro. Exactement à la température de plissement le point représentatif passe par le point de plissement; et dans ce cas-là seulement un ménisque plat apparaît quelque part dans le tube; à mesure que le volume augmente ce ménisque descend en devenant de moins en moins distinct jusqu'à ce que tout le liquide soit évaporé.

Tenons maintenant compte de la pesanteur. L'état d'un mélange n'est plus représenté par un point, mais par une portion de courbe de pesanteur, dont la longueur dépend de la hauteur de la colonne tout comme pour une substance simple. Les valeurs de v et x aux différents niveaux sont situées de part et d'autre de la valeur moyenne de ces quantités. La valeur moyenne de x ne change évidemment pas avec le volume. D'après l'allure des courbes de pesanteur, tracées sur la fig. 2 [1]), trois cas peuvent se présenter. Si la température est quelque peu inférieure à T_p l'arc de courbe atteindra, par son extrémité de gauche, correspondant au sommet du tube, la courbe connodale à la droite de P. Au sommet du tube apparaîtra donc une surface liquide qui s'abaissera graduellement (cas A). Il se peut aussi que la température soit tellement élevée au-dessus de T_{p1} que l'arc rencontre la courbe connodale par son extrémité de droite entre P et R. Dans ce cas du liquide apparaît au bas du tube; le liquide augmente, atteint un maximum, puis décroît et disparaît (cas B). Entre certaines limites, de part et d'autre de T_p, on observe tout autre chose. La courbe de pesanteur devient tangente à la courbe connodale au point P (cas C) [2]). Au niveau du tube correspondant au point de contact (ce niveau dépend de la température à laquelle le changement de volume a lieu) on a la pression, le volume et la composition du point de plissement. En ce point un accroissement graduel du volume fera donc voir un nuage suivi de la formation d'un ménisque plat. A une certaine distance au-dessus de T_p (point de plissement du mélange homogène) le mouvement du ménisque conservera toujours le caractère de la condensation rétrograde I, mais à des températures

[1]) Ces courbes peuvent être continuées à l'intérieur du pli, et les parties comprises entre la courbe connodale sont celles qui sont destinées à jouer un rôle dans la théorie de la capillarité d'un mélange.

[2]) En examinant soigneusement la figure on voit clairement que ces trois cas sont les seuls possibles. C'est là le fond de notre raisonnement. Il n'arrivera jamais que l'arc de courbe vienne toucher la courbe connodale entre P et R avec son extrémité de gauche, correspondant au sommet du tube. Si cela était possible on rencontrerait de grandes difficultés pour résoudre le problème.

très rapprochées de T_l, le ménisque ne s'élèvera pas sensiblement, mais s'abaissera dès son apparition. Il résulte de là que la région où il y a condensation rétrograde sera devenue un peu plus restreinte par suite de la pesanteur. Il ne faut pas oublier que la température T_R elle-même sera un peu plus élevée, parce que l'arc de courbe pourra toucher la courbe connodale même si son point moyen est encore extérieur au pli. Mais cette élévation de T_R est probablement inférieure à la limite inférieure de c. r. I, parce que l'influence de la pesanteur doit être la plus grande en P.

En renversant la méthode, c.-à.-d. en comprimant le mélange à température constante, les phénomènes suivants se présentent. Au-dessous d'une certaine température, il y a condensation normale; puis viennent une série de températures où le liquide disparaît pendant la compression avant que tout le mélange soit liquéfié; on arrive ensuite à une région où le ménisque, avant de disparaître, s'abaisse plus ou moins, et enfin dans une dernière région le liquide s'évapore complètement [1]. Cette dernière est réellement la seule où le phénomène critique typique des mélanges, la condensation rétrograde, se manifeste complètement.

Ce résultat peut expliquer la difficulté que j'ai eue à déterminer la température de plissement dans mes expériences avec CO_2 et CH_3Cl [2].

Des phénomènes tout à fait analogues s'observeront, sous l'action de la pesanteur, dans l'autre cas, où le point de plissement est placé de l'autre côté du point de contact critique. Je ne le discuterai pas tout au long. La pesanteur aura ici encore pour effet de réduire la région où s'observe la condensation rétrograde (ici c. r. II) [3]. Dans une recherche expérimentale, déjà communiquée ci-dessus [4], et qui avait pour but de réaliser la c. r. II., la pesanteur doit avoir contribué largement à cacher le phénomène dont cependant la possibilité a pu être prouvée. Il y a une circonstance qui, dans le cas d'un mélange, complique l'observation des phénomènes; c'est que l'agitation si nécessaire pour éviter les retards, trouble l'équilibre produit par la pesanteur et est donc sans utilité. Cette complication n'existe pas pour des substances simples.

---

1) J'ai déja communiqué ce résultat brièvement. *Commun.* n° 4, p. 9, en note.

2) KUENEN, *Commun.* n° 4, p. 12.

3) Voir plus haut, p. 340.

4) Voir plus haut, pp. 130 et ssv.

COMPARAISON DES MESURES RELATIVES A LA RÉFLEXION DE LA LUMIÈRE SUR LA SURFACE POLAIRE D'UN AIMANT AVEC LES THÉORIES DE GOLDHAMMER ET DRUDE

PAR

P. ZEEMAN.

D'après M. DRUDE [1]) les formules de sa théorie des phénomènes magnéto-optiques sont un cas particulier des résultats de la théorie de GOLDHAMMER [2]), parce que la constante complexe *b* de GOLDHAMMER est réelle dans la théorie de DRUDE. Il résulterait de là que la phase de SISSINGH [3]) pourrait tout aussi bien être calculée par la méthode de M. GOLDHAMMER que par celle de M. DRUDE [4]).

J'ai fait voir antérieurement [5]) que mes mesures relatives à la réflexion de la lumière polarisée sur la surface polaire d'un miroir magnétique de cobalt [6]) ne sont pas d'accord avec cette manière de voir.

Tandis que la théorie de DRUDE donne pour la phase de SISSINGH les valeurs suivantes

Fer (lumière *D*)	cobalt (lumière rouge)	nickel (lumière *D*)
76°16′	61°26′ [7])	60°,

j'ai trouvé

80°	45°32′	30°

(détermination préliminaire).

---

[1]) *Wied. Ann.*, Bd. 49, p. 696, 1893.

[2]) *Wied. Ann.*, Bd. 46, p. 72, 1892.

[3]) ZEEMAN, *Archiv. Néerl.*, t. XXVII, p. 254, 1893.

[4]) *Wied. Ann.*, Bd. 48, p. 124, 1893.

[5]) *Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch.* Amsterdam, 29 oct. 1892.

[6]) *Arch. Néerl.* t. XXVII, p. 296.

[7]) Dans la communication à l'Académie d'Amsterdam du 23 oct. 1892, on a imprimé par erreur 80°.

Il est absolument impossible d'attribuer ce désaccord à des erreurs d'expérience.

Il semble pourtant que M. DRUDE ne soit pas convaincu par le calcul de la phase de SISSINGH au moyen des observations, et préfère encore calculer les rotations au moyen des valeurs moyennes des constantes magnéto-optiques déduites des rotations observées. Dans la communication suivante je me servirai de ce dernier mode de calcul; je simplifierai par là la réfutation des remarques que M. DRUDE [1]) fait sur mes mesures.

M. DRUDE lui-même attache dans sa théorie beaucoup d'importance aux angles d'incidence pour lesquels, la lumière incidente étant polarisée *perpendiculairement* au plan d'incidence, la rotation au zéro du polariseur est nulle ($\psi^\circ_{lp} = \psi^\circ_{ia} = 0$) [2]). Pour des angles d'incidence plus grands ou plus petits les signes des rotations sont contraires. La valeur de cet angle particulier est en effet un très bon critérium pour l'exactitude des théories proposées.

De la théorie de DRUDE, dans le cas d'une réflexion polaire, on déduit, en faisant les calculs au moyen des constantes optiques données par cet auteur, que le changement de signe doit avoir lieu

pour le fer	sous l'incidence	$i = 67°\ 6'$	(lumière D)
„ „ cobalt	„ „	$i = 64°50'$	„
„ „ nickel	„ „	$i = 60°35'$	„

La théorie de GOLDHAMMER donne des valeurs toutes différentes

pour le fer	$i = 64°$	($S = 80°$)
„ „ cobalt	$i = 50°$	($S = 49°5'$)
„ „ nickel	$i = 35°$	($S = 36°$).

Ici il est fait usage des valeurs de la phase de SISSINGH placées entre crochets. Dans le cas du fer la valeur de S est connue d'après les mesures de M. SISSINGH sur la réflexion équatoriale et par mes mesures sur la réflexion polaire. Dans le cas du cobalt mes mesures de réflexion polaire ont conduit à la valeur de S; tandis que pour le nickel, en acceptant par analogie une constance de la phase de SISSINGH entre des limites assez étendues, j'avais trouvé une valeur préliminaire $S = 30°$ (déduites d'observations sous l'incidence $i = 50°$). Si la valeur de S était de 32°, il y aurait renversement des signes des rotations au zéro

[1]) *Wied. Ann.*, Bd. 49, p. 490, 1893.

[2]) Pour les notations, voir SISSINGH. *Arch. Néerl.* t. 27, pp. 181 et 183, et ZEEMAN, l. c. p. 262.

pour une incidence de 10°, mais pour des valeurs de S inférieures à 31°, la théorie de GOLDHAMMER déclare le renversement impossible pour une lumière incidente polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

Une bonne détermination de la phase de SISSINGH pour le nickel était donc très désirable. Quelques mesures faites par M. WIND dans le laboratoire de Leyde ont montré que S est environ égal à 36° et que $\psi^{\circ}_{lp} = 0$ vers 35°. Ce résultat confirme la théorie de GOLDHAMMER, mais est en désaccord avec celle de DRUDE.

Pour la lumière D, ψ°_{lp} doit s'annuller

	pour le fer	pour le cobalt
d'après M. DRUDE, sous	67°6′	64°50′
tandis que les observations donnent	63° (RIGHI)	49°20′ (ZEEMAN).

Ce qui vient d'être dit confirme pleinement mes remarques antérieures [1]) relatives à la théorie de DRUDE.

Non seulement cette rotation particulière, dont il vient d'être question, mais encore les rotations sous d'autres angles, sont convenablement prévues par la théorie de GOLDHAMMER. Nul doute qu'il n'y ait un malentendu de la part de M. DRUDE dans ses considérations à ce sujet [2]).

Il admet que les rotations que j'ai observées aient été produites par la même aimantation, alors que le contraire a été expressément communiqué [3]). En introduisant les aimantations véritables, j'ai calculé à nouveau les rotations d'après les théories de DRUDE et de GOLDHAMMER. Le tableau suivant donne les rotations réduites à la même aimantation, le résultat des deux théories (G et D), et les différences entre la théorie et l'observation. La notation des rotations au minimum et au zéro est la même que celle suivie au commencement. L'angle d'incidence est représenté par Φ.

Φ	ψ^{m}_{la}		diff.	$-\psi^{m}_{lp}$		diff.	$-\psi^{\circ}_{lp}$		diff.	ψ°_{la}		diff.
	observ.	D		observ.	D		observ.	D		observ.	D	
45°	+15,0	+13,9	+1,1	+11,8	+10,6	+0,8	−1,4	−13,4	+12,0	+17,5	+28,6	−11,1
60°	+16,2	+14,2	+2,0	+10,3	+ 8,9	+1,4	+3,2	− 2,2	+ 5,4	+13,4	+17,3	− 3,9
73°	+11,2	+14,1	−2,9	+ 6,9	+ 6,1	+0,8	+5,3	+ 3,0	+ 1,3	+ 9,5	+12,3	− 2,8

[1]) l. c. p. 296.

[2]) *Wied. Ann.*, Bd. 49, p. 690, 1893.

[3]) *Arch. Néerl.*, pp. 288 et 293.

La théorie de Goldhammer donne

ϕ	ψ^m_{la}		diff.	$-\psi^m_{lp}$		diff.	$-\psi^0_{lp}$		diff.	ψ^0_{la}		diff.
	observ.	G		observ.	G		observ.	G		observ.	G	
45°	+15,0	+15,6	—0,6	+11,8	+12,1	—0,3	—1,4	—1,4	—0,0	+17,5	+17,1	+0,4
60°	+16,2	+16,7	—0,5	+10,3	+10,5	—0,2	+3,2	+3,0	+0,2	+13,4	+12,9	+0,5
73°	+11,2	+12,5	—1,3	+ 6,9	+ 7,2	—0,3	+5,3	+5,8	—0,5	+ 9,5	+10,1	—0,6

On voit de nouveau qu'il reste de grandes différences entre la théorie de Drude et l'observation. Par contre, entre la théorie de Goldhammer et l'expérience il n'y a pas de désaccord, surtout si l'on considère que les mesures ont été faites en premier lieu pour la détermination de la phase, de sorte qu'il n'y a pas d'influence possible d'erreurs dans la détermination du degré d'aimantation.

SUR LA POLARISATION DES RÉCEPTEURS TÉLÉPHONIQUES

PAR

J. W. GILTAY.

Je me suis déjà antérieurement [1]) occupé du rôle rempli, dans le condensateur téléphonique, par la batterie de charge, et, dans le téléphone, par l'aimant permanent. J'ai montré à cette occasion qu'un condensateur sans batterie de charge et un téléphone sans aimant permanent répètent tous les sons en les haussant d'une octave, ce qui fait que les voyelles sont supprimées ou modifiées et que les sons deviennent inintelligibles.

Les microphones que l'on se procure aujourd'hui sont de beaucoup supérieurs à ceux dont j'ai dû me contenter en 1883. J'ai donc répété il y a quelque temps mes expériences, et j'ai à cette occasion observé quelques phénomènes qui m'avaient échappé dans le temps.

Je me suis servi dans mes dernières expériences d'un transmetteur Hunnings modifié, ce qu'on nomme un „Hunnings cone-transmitter". Celui-ci fut relié au fil primaire d'une petite bobine d'induction, de la manière dont cela se fait en téléphonie, et à deux petits accumulateurs Tudor. Pour empêcher que le microphone ne s'échauffât inutilement, ce circuit ne demeura fermé qu'aussi longtemps que des sons étaient produits en face du microphone. Dès qu'une expérience était terminée, le circuit était ouvert en retirant une cheville. Les extrémités du fil secondaire de la bobine étaient reliées à deux lignes conduisant à l'autre station. La batterie de charge était formée par trente petits éléments Leclanché.

Quand je répétai mes expériences antérieures au moyen de l'installa-

---

[1]) *Arch. Néerl.* T. XIX. 1884. pp. 272 ssv.

tion microphonique dont il est question ci-dessus, je trouvai que certains condensateurs parlaient distinctement même sans batterie de charge.

Je me suis servi dans ces expériences de plus de vingt condensateurs, de forme très différente, où l'isolation était obtenue au moyen de matériaux divers. J'ai fini par en conserver quatre. Ils se composaient tous de feuilles d'étain de 6 × 12 cm. La matière isolante était

pour le N°. 1 du papier à lettres ordinaire.
„ „ „ 2 du papier paraffiné ou à la cire.
„ „ „ 3 de la paraffine seule.
„ „ „ 4 du mica.

Le condensateur n° 1 donna, même avec les charges téléphoniques les plus fortes, des résultats complètement identiques à ceux que j'ai indiqués dans ma note précédente. Je fis souffler, en face du microphone, dans un petite flûte (*la* d'orchestre). Il suffisait de cesser de presser un bouton pour interrompre l'action de la batterie. Aussitôt que cela se faisait, le ton haussait très nettement d'une octave, et du moment que je pressais de nouveau le bouton, le ton revenait à sa hauteur primitive. Des paroles prononcées en face du microphone étaient répétées d'une manière tout à fait indistincte par le condensateur non-polarisé. Je fis lire un conte, qui m'était inconnu, et sur deux pages il n'y eut qu'un seul mot que je crus comprendre, le mot (hollandais) „gekerm" (plaintes). Ce mot entrait en effet dans le texte que j'avais fait lire. On peut donc, sans être accusé d'exagération, affirmer que le condensateur en question était inintelligible. Du moment que je lâchais le bouton, les paroles étaient répétées d'une manière indistincte, et les sons redevenaient distincts aussitôt que je le pressais. La transformation de O en A était très nette: obrocodobro devenait nettement abracadabra.

Le condensateur n° 2 conduisit aux mêmes résultats que le n° 1, avec la flûte d'orchestre. Mais quand je fis lire en face du microphone, je remarquai que le son, aussitôt que l'on supprimait la batterie de charge, devenait bien plus faible et plus désagréable, mais que l'on pouvait cependant, avec quelque exercice et en écoutant très attentivement, comprendre à peu près tout ce qui avait été lu. Il va de soi que j'avais fait lire un texte inconnu.

On conçoit que cette observation m'étonna fort. On s'attendrait en effet, après l'expérience avec la petite flûte, à ce que tous les autres sons seraient également haussés d'une octave quand on supprime l'effet de la batterie. La netteté avec laquelle ce condensateur parlait, sans batterie, montre au contraire qu'il n'y avait pas élévation du ton des sons articulés, puisque autrement on n'aurait pu les comprendre.

Or ce singulier phénomène ne s'observait pas avec le condensateur n° 1, dont la matière isolante était du papier à lettres. Il était donc naturel de chercher l'explication dans une action de l'isolant ou dans l'isolant.

La cause réside à mon avis dans ce que les charges téléphoniques pénètrent dans l'isolant, d'où il résulte que le condensateur, après disparition de la différence de potentiel dans la bobine d'induction, conserve ou racquiert une certaine charge.

Nous dirons, pour plus de simplicité, que la charge du condensateur est positive quand les feuilles paires sont chargées positivement et les feuilles impaires négativement.

Admettons qu'ensuite de la production de sons articulés en face du microphone, l'inducteur envoie à un moment donné au condensateur une *forte charge positive*. Une partie de cette charge pénétrera dans les feuilles de papier paraffiné. Si un moment après une charge *négative faible* est envoyée au condensateur, la charge résiduelle positive de la secousse d'induction précédente remplira, à l'égard de la faible charge négative, le rôle d'une charge permanente (de polarisation). Et quand cette charge négative atteint le condensateur, elle n'aura *pas* pour effet que les feuilles d'étain reviennent l'une vers l'autre (ce qui est nécessaire pour la production de l'octave), mais elle ne provoquera qu'une diminution de la charge résiduelle positive, ce qui écartera les feuilles.

Ce résidu de charge joue donc ici identiquement le même rôle que la charge permanente communiquée à un condensateur par une batterie [1]).

Le cas est tout autre dans l'expérience de la flûte. Ici les charges successives, aux différences de signe près, sont absolument égales; et le temps qui s'écoule entre deux charges successives est toujours le même. Si maintenant la première charge par exemple est positive, une petite portion de cette charge pénétrera dans le papier paraffiné, et y demeurera comme charge résiduelle après que la secousse d'induction a cessé de circuler dans le circuit. Si un peu plus tard une charge négative

[1]) Voir ma note antérieure, pp. 276 ssv.; 280 ssv.

d'intensité égale arrive au condensateur, celui-ci renversera la charge résiduelle, qui de positive deviendra donc négative. Au moment de l'arrivée de cette charge négative, il y aura donc de nouveau un mouvement des feuilles l'une vers l'autre, et par suite le condensateur exécutera deux vibrations tandis que le microphone n'en fait qu'une.

Un son d'intensité et de hauteur constantes sort donc plus haut d'une octave du condensateur non polarisé n° 2; et l'on peut également s'attendre à ce que la voyelle O, prononcée ou chantée avec une intensité et une hauteur constantes en face du microphone, sera reproduite à l'octave, par conséquent comme A, par le condensateur non polarisé n° 2. L'exactitude de cette déduction fut complètement confirmée par l'expérience. La preuve fut fournie plus évidemment encore quand, au lieu de prononcer la seule voyelle O, je prononçai dans le microphone le mot Obrocodobro, qui sortait nettement comme Abrocodobro du condensateur. Au moment de l'arrivée des charges de la première voyelle O, le condensateur n'était pas encore polarisé par les charges téléphoniques. Aussi cette première voyelle devenait-elle A, tandis que les suivantes restèrent O.

Quand je fis chanter devant le microphone, la différence de hauteur des sons, suivant que l'on actionnait ou non la batterie de charge, était très douteuse. Avec le condensateur n° 1 au contraire le chant haussait nettement d'une octave du moment que la batterie était mise hors d'action.

La pénétration des charges aura très probablement eu lieu dans l'un comme dans l'autre condensateur; mais l'isolation défectueuse au moyen de papier à lettres dans le cas du condensateur n° 1 aura fait que la charge positive de la première armature, après sa pénétration, s'est rapidement combinée, à travers le papier, avec la charge négative de la seconde, de manière que le condensateur aura été déchargé à peu près complètement au moment où dans l'inducteur la différence de potentiel a cessé d'exister. La charge suivante rencontrera donc un condensateur non polarisé.

Le condensateur n° 2 parle distinctement sans batterie, mais le son est néanmoins bien moins agréable que quand on emploie la batterie de charge. La raison est à n'en pas douter que le condensateur sans batterie n'est polarisé que pour les charges faibles succédant aux charges fortes. Il y aura donc des moments où il n'est pas polarisé et où l'on aura passage à l'octave.

Comme il n'y avait, dans la construction des condensateurs n° 1 et n° 2, que cette unique différence, que l'isolateur du n° 1 était du papier à lettres, et celui du n° 2 du papier paraffiné ou ciré, il était naturel de répéter les expériences avec un condensateur, dont la matière isolante était de la paraffine seule. Après quelques mécomptes, je suis parvenu à construire cet appareil: les feuilles d'étain furent trempées dans la paraffine liquide, et accrochées ensuite jusqu'à ce qu'elles se fussent refroidies; elles furent enfin légèrement mises l'une sur l'autre. Des condensateurs ainsi construits doivent être maniés très prudemment; la moindre pression suffit à les mettre hors d'usage.

Les résultats obtenus au moyen de ce condensateur n° 3 sont peu importants, parce que le son, dès qu'on supprimait la batterie de charge, devenait trop faible pour une observation quelconque. Voici ce que je pus constater:

flûte: ausitôt que l'on cesse de faire agir la batterie, le son hausse d'une octave. Si on la remet en action, il revient immédiatement à sa hauteur primitive.

chant: il me semble que les sons chantés haussent d'une octave quand on supprime la batterie. Mais sans batterie le son est si faible que le résultat est incertain.

paroles: sans charge permanente impossible de rien comprendre. Un de mes aides saisit cependant quelques courtes phrases. Le son est si faible qu'il n'y a pas moyen de juger de l'articulation.

voyelle O: prononcée avec une intensité constante, elle semble devenir A; mais le son est très faible et par suite incertain.

Obrocodobro: semble devenir Abracadabra; sauf la même remarque que ci-dessus.

Ce condensateur ne nous apprend donc pas grand chose.

On sait que le phénomène de la pénétration de la charge dans l'isolant s'observe à un très haut degré chez un condensateur à isolant de mica. Or, à mon avis, l'articulation nette d'un condensateur, sans batterie polarisante, doit s'expliquer par la pénétration de la charge. Je construisis donc un condensateur à isolant de mica, supposant que ce condensateur parlerait parfaitement sans batterie. Mais il fut loin d'en

être ainsi. Quand je reliai ce condensateur n° 4, sans batterie, à la ligne, je ne pus, quand je fis lire devant le microphone, à peu près rien comprendre malgré la plus extrême attention. Dans une couple de pages, je ne compris ou ne reconnus que le seul mot „moeder” (mère); et comme je savais, d'après les pages précédentes, que ce mot reviendrait plusieurs fois dans le texte, ce fait n'a pas la moindre signification. Le mot Obrocodobro sortait nettement comme Abracadabra du condensateur à mica, dès que l'on supprimait la batterie de charge.

Pour essayer ce condensateur n° 4 avec la batterie de charge, je fis de nouveau faire une lecture devant le microphone, écoutant déjà avant que la batterie ne fût mise en action. Quand je l'eûs mise en action en pressant sur un bouton *pendant un instant très court*, le condensateur se mit aussitôt à parler d'une manière très nette. Quand je lâchai le bouton, le n° 4 continua quelque temps à parler avec la même netteté; mais il était hors de doute qu'insensiblement le son devenait moins distinct; au bout d'environ 30″ il n'y avait plus moyen de comprendre.

On voit donc que la pénétration de la charge a lieu, dans le condensateur à mica, à un très haut degré. Cependant, sans batterie, ce condensateur n'articule pas. La raison de ce fait doit être cherchée à mon avis dans la lenteur avec laquelle la charge pénètre dans les plaques de mica et en sort. En effet, comme il résulte de l'expérience précédente, la charge a besoin d'environ 30″ pour quitter le mica. Il est donc très explicable que, vu l'alternance rapide des charges téléphoniques, il ne puisse être question d'une pénétration de quelque importance. Avant qu'une charge positive ait eu le temps de pénétrer dans le mica, la différence de potentiel dans la bobine d'induction s'est évanouie, et un moment après une charge négative se rend au condensateur.

Le phénomène que j'ai décrit ci-dessus pour le n° 4 me semble donc parfaitement explicable. Mais ce condensateur présente une autre particularité dont je ne saisis pas encore la signification.

J'ai ci-dessus fait imprimer en italique les mots „pendant un instant très court”. Si en effet je presse sur le bouton, non plus momentanément, mais pendant quelques secondes de suite, et que je mets donc la batterie en action pendant cet intervalle de temps, il se passe tout autre chose. Nous commençons naturellement l'expérience avec le condensateur à mica bien déchargé, par conséquent sans aucune charge rémanente. Si maintenant nous pressons le bouton, ce qu'on lit à l'autre station peut être très nettement compris. Mais si l'on continue

à presser le bouton et à écouter, on s'aperçoit que le son devient de plus en plus indistinct, et même à tel point que bientôt on ne saisit plus rien, absolument comme si l'on ne faisait pas agir la batterie de charge. Si ensuite on lâche le bouton, et qu'on interrompe donc réellement l'action de la batterie, les paroles sont aussitôt très nettement répétées par le n° 4. Toutefois ceci ne dure que quelques instants; le son ne tarde pas à devenir diffus, et l'on ne saisit plus rien au bout de quelques secondes.

Je ne puis encore donner d'explication de ce phénomène. On comprend sans peine que la charge, après sa pénétration, se dirige vers la surface externe des feuilles de mica du moment qu'on supprime la batterie; il en résultera que le condensateur articulera encore pendant quelque temps. Mais pourquoi la pénétration de la charge diminue-t-elle l'influence polarisante de la batterie et semble-t-elle l'abolir enfin complètement? Ceci me semble encore énigmatique.

L'expérience avec la flûte d'orchestre donna le même résultat. Du moment qu'on mettait en action la batterie de charge, le son, trop haut au début d'une octave, était ramené à sa hauteur exacte. Si maintenant l'on continuait à presser le bouton, on entendait le son prendre peu à peu un autre caractère. Il suffisait de lâcher le bouton pour que le son baissât de nouveau et brusquement d'une octave. Mais très rapidement il remontait, et était alors comme au début de l'expérience, quand la batterie n'avait pas encore été en action du tout.

J'ajoute encore qu'après ces expériences avec le n° 4, j'ai cherché si les trois autres condensateurs donneraient quelque chose de semblable, mais sans le moindre résultat.

On voit donc qu'un seul des quatre condensateurs employés, le n° 2, parle distinctement sans batterie de charge. L'isolant est formé, comme je l'ai dit, de papier ciré ou paraffiné. Ce papier est déjà en ma possession depuis plus de douze ans, et je ne puis malheureusement plus découvrir d'où il provient. J'ai déjà construit un grand nombre de condensateurs avec toutes sortes de matières isolantes, mais je n'ai pu réussir à trouver une substance aussi propre à démontrer le phénomène en question que le papier employé à construire le n° 2. Le meilleur résultat fut obtenu au moyen d'une mince feuille de gutta-percha. Bien que pas tout à fait aussi bonne que l'isolant n° 2, cette substance s'en

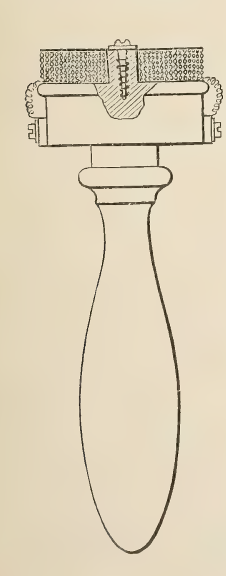
rapprochait cependant beaucoup. Je continue à chercher jusqu'à ce que je rencontre une matière aussi bonne (ou meilleure) que le papier du n⁰ 2.

Il résulte de ce qui précède que si l'on veut démontrer, au moyen du condensateur téléphonique, la théorie de HELMHOLTZ relative aux sons caractéristiques qui entrent dans la composition des voyelles, il n'est pas indifférent que l'on choisisse comme isolant telle ou telle matière.

C'est pourquoi j'ai cherché une autre méthode pour démontrer cette théorie par voie téléphonique, et j'ai réussi à trouver une manière qui élimine les chances d'insuccès par un choix malheureux de la substance isolante.

Déjà antérieurement [1]) j'ai tâché de démontrer expérimentalement cette théorie au moyen d'un téléphone, mais le résultat a été douteux, à cause de l'inévitable magnétisme rémanent dans le fer.

J'ai construit à présent un téléphone que l'on pourrait appeler électro-dynamique, et dans lequel l'emploi du fer a été complètement évité.



La figure ci-contre représente une section de l'appareil, à la moitié de la grandeur naturelle. Il se compose d'une bobine en buis, reliée à une poignée. Le disque antérieur de la bobine est une petite plaque de mica d'environ 0,06 mm. de épaisseur, fixée à la bobine par une vis de laiton. Autour de la la bobine sont enroulés 2100 tours de spire de fil de cuivre entouré de soie. L'épaisseur du métal est de 0,14 m.m., la résistance 230 Ohm. En enroulant le fil, j'ai pris soin de ne pas trop le serrer, mais de faire en sorte, au contraire, que les tours soient assez lâches. Les deux extrémités du fil sont reliées à deux bornes, qui reçoivent de plus un cordon de téléphone ordinaire, et relient donc l'appareil au reste de la ligne.

Quand un courant traverse la bobine, les spires s'attireront mutuellement; si le courant est variable, l'attraction variera aussi et les spires du fil entreront

---

[1]) pp. 290—292, l. c.

en mouvement. L'attraction est proportionnelle au carré de l'intensité du courant. Admettons que la déviation soit à chaque instant proportionnelle à l'attraction, alors la courbe de mouvement, quand la bobine est traversée par un courant $c \sin 2\pi \frac{t}{T}$, pourra être représentée par

$$K_I = c^2 \sin^2 2\pi \frac{t}{T} = \frac{c^2}{2} - \frac{c^2}{2} \cos 2\pi \frac{t}{\frac{1}{2}T}.$$

La bobine donne donc dans ce cas un son dont la durée de vibration est $\frac{1}{2}T$, c'est à dire un son plus haut d'une octave que le son produit par le microphone.

Si outre ce courant alternatif il circule encore dans la bobine un courant constant a, la courbe de mouvement est exprimée par

$$K_{II} = \left(a + c \sin 2\pi \frac{t}{T}\right)^2 = a^2 + 2\,ac \sin 2\pi \frac{t}{T} + \frac{c^2}{2} - \frac{c^2}{2} \cos 2\pi \frac{t}{\frac{1}{2}T}.$$

La bobine donne dans ce cas le son original d'une durée de vibration T en même temps que l'octave supérieure, mais cette dernière plus faiblement. D'ailleurs, quand le courant constant a est quelque peu intense, l'octave est si faible qu'on ne l'entend plus [1]).

On voit donc qu'on doit pouvoir reproduire avec ce téléphone électro-dynamique tous les phénomènes que donne le condensateur avec isolant de papier à lettres. C'est ce que les expériences confirmèrent complètement. Le passage à l'octave du son d'une flûte et la métamorphose de l'O en A réussirent très bien. Reliée à la batterie de 30 piles Leclanché déjà mentionnée, la bobine articule très nettement; un récit, lu à haute voix devant le microphone, pouvait être suivi sans la moindre peine. Quand la batterie était supprimée, on entendait ou mieux on saisissait quelques mots en dépit de l'élévation d'une octave; mais il ne pouvait être question de comprendre la lecture, bien que l'intensité du son fût à n'en pas douter suffisante.

Afin de faciliter l'observation, je me servis quelquefois de deux bobines pareilles, intercalées à côté l'une de l'autre (parallèlement) dans le circuit, et dont on plaçait une devant chaque oreille. Ceci permettait d'écouter des deux oreilles, mais en revanche le son était, dans les deux bobines, un peu plus faible que précédemment, quand on n'en avait

---

[1]) Page 287 de ma précédente notice.

qu'une seule. Il est nécessaire de presser légèrement la plaque de mica des bobines contre l'oreille pour pouvoir observer exactement et sans peine.

Dans toutes ces expériences, aussi bien celles avec les condensateurs que celles avec le téléphone électrodynamique, *mais surtout avec ce dernier*, il importe de produire des charges ou courants téléphoniques très intenses. S'il s'agit de parler, il faudra qu'une personne douée d'une forte voix se place juste en face de l'embouchure du microphone, et aussi près que possible sans la toucher des lèvres. Quand je me servais de la flûte, le vent était fourni par un petit soufflet à pédale; l'intensité du son était il est vrai sujette à quelques variations de temps en temps, mais la netteté de l'observation n'en souffrait guère. Pour bien percevoir le passage à l'octave au moyen de la flûte, ou la métamorphose de l'O en A dans le condensateur, il importe de ne pas tenir celui-ci tout près de l'oreille, de telle sorte qu'il touche celle-ci, mais de lui donner une position légèrement oblique, de manière que l'orifice de l'oreille demeure ouvert par exemple en bas.

Je ferai remarquer encore qu'il est bon dans ces expériences d'employer un fil d'aller et un fil de retour, et de ne pas relier au sol. Dans ce dernier cas en effet on pourrait parfois introduire du sol dans la bobine ou dans le condensateur des courants ou des charges de polarisation qui empêcheraient une observation précise.

D'après Du Moncel [1]), Ader a déjà travaillé il y a plusieurs années, sur le domaine de la téléphonie, avec des bobines de fil sans fer. L'auteur dit:

„Il est, du reste, beaucoup d'autres manières de reproduire la parole par les moyens électriques; ainsi M. Ader a pu employer à cet usage un simple bobine collée à une planchette de bois, mais à condition que les spires ne fussent pas serrées les unes contre les autres et fussent assez mobiles entre elles".

---

[1]) Dumoncel. Le téléphone 4me édit. 1882, p. 150.

On déduit de cette phrase qu'Ader a obtenu au moyen d'une telle bobine des sons articulés. Je doute néanmoins quelque peu de l'exactitude de cette affirmation, surtout parce qu'à cette époque les courants télé-microphoniques étaient encore si faibles, comparés à ce que l'on peut produire à présent. Je ne puis d'ailleurs obtenir qu'avec les courants téléphoniques les plus intenses l'effet désiré. L'auteur ne dit pas non plus si en même temps un courant était lancé dans la bobine; à cette époque d'ailleurs on ignorait encore la signification de la batterie.

MESURES DE LA DIFFÉRENCE DE PHASE MAGNÉTO-OPTIQUE DE SISSINGH DANS LE CAS DE LA RÉFLEXION POLAIRE SUR LE NICKEL

PAR

C. H. WIND.

Les expériences de M. Sissingh [1]) relatives à la réflexion équatoriale sur des miroirs en fer aimantés, ont attiré pour la première fois l'attention sur ce fait, qu'il existe une différence entre la phase de la composante magnéto-optique du phénomène de Kerr, telle qu'elle est déduite de l'observation, et celle déduite de la théorie de M. Lorentz [2]), différence d'ailleurs sensiblement constante entre des limites d'incidence très étendues. Cette différence, M. Goldhammer [3]) en a tenu compte dans sa théorie des phénomènes magnéto-optiques. Plus tard M. Zeeman [4]) a fait voir que cette même différence de phase existe dans le cas de la réflexion polaire sur le fer, et qu'il existe une différence de phase pareille dans le cas de la réflexion polaire sur le cobalt. Ce sont enfin les recherches dont une description succincte va suivre, qui ont rendu très probable l'existence d'une pareille différence de phase dans le cas du nickel, et par là confirment davantage cette opinion, que la différence de phase de Sissingh aurait une signification physique.

L'appareil dont je me suis servi est le même que celui qui a servi aux expériences de M. Zeeman [5]); je n'y ai apporté que quelques modifications peu importantes.

Dans mes recherches le noyau de l'électro-aimant se terminait en cône tronqué, au sommet duquel le miroir était fixé par du baume de canada;

---

[1]) *Arch. Néerl.*, 27, 1893.

[2]) *Arch. Néerl.*, 19. Voir aussi van Loghem, Dissertation, Leyde.

[3]) *Wied. Ann.*, 46. p. 71, 1892.

[4]) *Arch. Néerl.*, 27, pp. 265 et 280.

[5]) *Arch. Néerl.*, 27. p. 252, 1893.

il avait un diamètre de 12 mm., épaisseur qui — d'après des expériences préalables — rendait maxima l'intensité du champ dans le miroir. Le miroir (un petit disque circulaire, épais de $1\,{}^1/_2$ mm. et de 5 mm. de diamètre), bien que le meilleur parmi un grand nombre de miroirs taillés dans ce but dans du nickel pur (fourni en cubes par M. TROMMSDORF à Erfurt) n'était pas absolument uni; le microscope y décelait des stries, des porosités, des sillons plus ou moins réguliers, accusant ainsi une structure cristalline et fibreuse du métal. Fraîchement polie sa surface fournissait pour les constantes optiques des valeurs à peu près égales à celles que M. DRUDE [1]) a données pour le nickel pur; mais pendant les expériences ces constantes subissaient des variations continuelles, qui, dans certains cas, par exemple quand le miroir avait été chauffé trop fort, ont été très considérables. Cela s'est surtout présenté pendant la première série d'observations (où l'angle d'incidence α était de 39°4′); dans la seconde et la troisième série ($\alpha = 55°$ et $\alpha = 75°$) les intervalles entre les observations consécutives étaient assez longs pour que la température du miroir n'atteignît pas 60°, resp. 40° C.; et dans ces conditions les variations dans les constantes optiques, qui du reste étaient soigneusement enregistrées pendant les expériences de ces deux séries, n'entraient guère en ligne de compte. Pour le calcul des résultats je me suis servi chaque fois de la valeur moyenne des constantes optiques observées au commencement et à la fin des expériences. Dans les deux dernières séries l'influence des variations dans la surface du miroir était sans le moindre doute suffisamment éliminée de cette manière; la première série au contraire laissait plus ou moins à désirer à ce point de vue.

Dans les première et troisième séries d'observations, les rotations au zéro et au minimum ont été mesurées pour chacune des huit combinaisons possibles [2]) entre les positions principales des deux nicols, ainsi que M. SISSINGH l'avait déjà fait dans quelques cas; dans la seconde série je n'ai considéré que quatre combinaisons, dont deux où le plan de polarisation était parallèle, deux où il était perpendiculaire au plan d'incidence. Il est certain qu'en opérant de cette manière on éliminera en grande partie les erreurs systématiques, qui proviennent d'une construction imparfaite des nicols ou de toute autre partie de l'appareil. Mais cette élimination est-elle véritablement complète, même dans le cas où

---

[1]) *Wied. Ann.*, 39, p. 522, 1890.

[2]) SISSINGH, l. c.; KAZ. Dissertation, Amsterdam, 1884.

l'on opère avec les huit combinaisons, voilà une question qui n'est pas encore complètement tranchée par les considérations de M. Sissingh à ce propos; je crois plutôt qu'il faudrait encore des recherches détaillées pour pouvoir discuter complètement jusqu'à quel point cette élimination est obtenue par la méthode d'observation ci-dessus.

Toutes les mesures ont été faites à la lumière jaune (longueur d'onde depuis 564 jusqu'à 614 $\mu\mu$). L'intensité du champ magnétique a été mesurée par la méthode que M. Zeeman [1]) a employée. Pour en déduire avec une exactitude suffisante l'intensité d'aimantation du miroir, un examen spécial des propriétés magnétiques du nickel employé eût été nécessaire, mais je n'en ai eu ni l'occasion ni le temps. Si l'on combinait mes observations magnéto-optiques avec les données antérieures sur les propriétés magnétiques du nickel, on en déduirait que la façon dont l'amplitude de la composante magnétique du phénomène de Kerr dépend de l'angle d'incidence, n'est pas exactement rendue par les théories de MM. Lorentz et Goldhammer; on remarquera du reste que déjà les mesures de MM. Sissingh et Zeeman semblent indiquer un désaccord dans le même sens mais moins considérable que les miennes. Cependant, comme la détermination de l'intensité de l'aimantation n'est pas chose facile, surtout pour le nickel, on ne doit pas attacher pour le moment trop d'importance à ce désaccord, bien qu'on pourrait être tenté de l'attribuer à la structure cristalline du métal. Si j'avais eu l'intention de comparer la théorie avec l'expérience au point de vue de *l'amplitude* de la composante magnétique, j'aurais préféré maintenir invariable, pour différentes incidences, la position de l'aimant secondaire aussi bien que l'intensité de courant dans la spirale inductrice, afin d'éviter autant que possible toutes ces difficultés. Mais, dans cette étude comme dans celle de M. Zeeman, la différence de phase de Sissingh a été l'objet capital, et sa détermination ne requiert aucune connaissance de l'intensité de l'aimantation pour les diverses incidences, parce que sa valeur peut être déduite du rapport des rotations pour un seul et même α. Afin de déterminer ce rapport aussi exactement que possible, il faut que l'aimantation sous chaque incidence soit aussi forte que possible. Or, l'intensité qu'il était possible d'atteindre variait d'une incidence à une autre, parce que la distance entre l'aimant secondaire et le miroir, c.-à.-d. la largeur du manchon d'air dans le circuit magnétique, devait être

[1]) l. c.

rendue plus grande à mesure que l'angle d'incidence décroissait. Bien que de cette façon la comparaison des amplitudes fût impossible, cette méthode avait l'avantage de déterminer les phases avec une plus grande précision.

En communiquant mes mesures je ferai usage des notations employées par MM. SISSINGH et ZEEMAN.

I.

Angle d'incidence $\alpha = 39°4'$; intensité du champ magnétique 2190 C. G. S.:

$$\psi^\circ_{lp} = 1',96 \pm 0',22\,, \quad \psi^\circ_{la} = -10',11 \pm 0',35^5,$$
$$\psi^\circ_{ia} = 0',50 \pm 0',15\,; \quad \psi^\circ_{ip} = 12',90 \pm 0',16\,;$$
$$\psi^m_{lp} = 9',95 \pm 0',21\,, \quad \psi^m_{lp} = -12',50 \pm 0',23^5,$$
$$\psi^m_{ia} = -9',88 \pm 0',18^5; \quad \psi^m_{ip} = 12',31 \pm 0',30.$$

Valeurs moyennes des rotations:

$$\psi^\circ_{ia} = -0',73^{1)} \pm 0',13^5; \quad \psi^\circ_{ip} = 11',25 \pm 0',19^5;$$
$$\psi^m_{ia} = -9',91 \pm 0',14\,; \quad \psi^m_{ip} = 12',40 \pm 0',19.$$

Avant les lectures des rotations:

Incidence principale $I = 75°32'$,
Azimut principal $H = 31°26'$.

Après: $I = 73°13'$, $H = 34°9'$.

Les formules pour le calcul de m_i deviennent:

$$tg.\ m^m{}_i = -3,589 - 3,274\,\frac{\psi^m{}_{ip}}{\psi^m{}_{ia}},$$

$$cotg.\ m^\circ{}_i = 3,589 - 4,238\,\frac{\psi^\circ{}_{ia}}{\psi^\circ{}_{ip}}.$$

Des ψ^m nous déduisons: $m^m{}_i = 26°56' \pm 3°52'$,
$10^3\mu^m{}_i = -1,339 \pm 0,37^5$;

et des ψ°: $m^\circ{}_i = 14°30',5 \pm 11'$,
$10^3\mu^\circ{}_i = -1,276 \pm 0,023^5$.

Les valeurs les plus probables qui résultent de cette série d'observations sont

$$m_i = 14°32' \pm 11'; \qquad 10^3\mu_i = -1,293^5 \pm 0,020.$$

Le peu de poids qu'on doit attribuer aux valeurs qui résultent des

---

[1]) ψ°_{lp} étant positif, la valeur moyenne de ψ°_{ia} est négative, d'après la relation $\psi^\circ_{ia} = -\psi_{lp}$ (ZEEMAN, *Arch. Néerl.*, pp. 268 et 286, 1893).

rotations au minimum s'accorde avec ce qu'une variation de 0',8 seulement dans la valeur de l'une des rotations au minimum identifierait déjà $m^m{}_i$ à $m^\circ{}_i$. En dehors de cela, il y a d'autres raisons (v. SISSINGH) qui font préférer les rotations au zéro pour la détermination de la phase.

D'après la théorie de M. LORENTZ on aurait:

$$m_i = -23°30',5.$$

II.

$\alpha = 55°$; intensité du champ magnétique 9560 C. G. S.

$$\psi^\circ{}_{lp} = 5',37 \pm 0',26, \qquad \psi^\circ{}_{la} = -7',39 \pm 0',46,$$
$$\psi^\circ{}_{ia} = -5',35^5 \pm 0',32^5; \qquad \psi^\circ{}_{ip} = 7',78^5 \pm 0',32^5;$$
$$\psi^m{}_{lp} = 10',09 \pm 0',23, \qquad \psi^m{}_{la} = -14',54 \pm 0',31^5,$$
$$\psi^m{}_{ia} = -10',48^5 \pm 0',23^5; \qquad \psi^m{}_{ip} = 13',22 \pm 0',20.$$

Valeurs moyennes des rotations:

$$\psi^\circ{}_{ia} = -5',36 \pm 5',21^5; \qquad \psi^\circ{}_{ip} = 7',59 \pm 0',29;$$
$$\psi^m{}_{ia} = -10',29 \pm 0',17; \qquad \psi^m{}_{ip} = 13',88 \pm 0',19^5.$$

Valeurs moyennes des constantes optiques:

$$I = 74°34'5, \qquad H = 31°53'.$$

Les formules pour le calcul de m_i deviennent:

$$tg.\, m^m{}_i = -1,470 - 1,348 \frac{\psi^m{}_{ip}}{\psi^m{}_{ia}},$$
$$cotg.\, m^\circ{}_i = 1,470 - 2,351 \frac{\psi^\circ{}_{ia}}{\psi^\circ{}_{ip}}.$$

Des ψ^m on déduit

$$m^m{}_i = 19°0',5 \pm 2°,1'; \quad 10^3 \mu^m{}_i = -1,368 \pm 0,014^5;$$

et des ψ°

$$m^\circ{}_i = -17°43' \pm 28',5; \quad 10^3 \mu^\circ{}_i = 1,333^5 \pm 0,035.$$

Les valeurs les plus probables, déduites de ces observations, sont

$$m_i = 17°47' \pm 28'; \qquad 10^3 \mu_i = -1,359 \pm 0,013.$$

La théorie de M. LORENTZ donne:

$$m_i = -18°36'.$$

III.

$\alpha = 75°$; intensité du champ magnétique 12470 C. G. S.

$\psi^\circ_{lp} = \quad 6',16 \pm 0',13$, $\quad \psi^\circ_{la} = - 6',44^5 \pm 0',19^5$,
$\psi^\circ_{ia} = - 6',09 \pm 0',19^5$; $\quad \psi^\circ_{ip} = \quad 6',61 \pm 0',15^5$;
$\psi^m_{lp} = \quad 6',25 \pm 0',15$, $\quad \psi^m_{la} = - 8',12 \pm 0',25^5$,
$\psi^m_{ia} = - 6',28 \pm 0',15$; $\quad \psi^m_{ip} = \quad 8',01 \pm 0',27^5$.

Valeurs moyennes des rotations:

$\psi^\circ_{ia} = - 6',12 \pm 0',12$, $\quad \psi^\circ_{ip} = \quad 6',53 \pm 0',12^5$,
$\psi^m_{ia} = - 6',26^5 \pm 0',10^5$, $\quad \psi^m_{ip} = \quad 8',07 \pm 0',19$.

Valeurs moyennes des constantes optiques:

$I = 75^\circ 58$; $\qquad H = 30^\circ 57',5$.

Les formules pour le calcul de m_i deviennent

$$tg.\ m^m_i = - 0,0881 - 0,6038 \frac{\psi^m_{lp}}{\psi^m_{ia}},$$

$$cotg.\ m^\circ_i = \quad 0,0881 - \ 1,669 \frac{\psi^\circ_{ia}}{\psi^\circ_{ip}}.$$

Des ψ^m on déduit

$m^m_i = 34^\circ 34' \pm 50'$; $\qquad 10^3\ \mu^m_i = - 1,039^5 \pm 0,014^5$;

et des ψ°:

$m^\circ_i = 31^\circ 10' \pm 37',5$; $\qquad 10^3\ \mu^\circ_i = - 1,031 \pm 0,016$.

Les valeurs les plus probables, déduites de ces observations, sont

$m_i = 32^\circ 24'.5 \pm 30'$; $\qquad 10^3\ \mu_i = - 1,035^5 \pm 0,011$.

La théorie de M. Lorentz donnerait:

$$m_i = - 4^\circ 44'.$$

Résumons maintenant les résultats obtenus:

Angle d'incidence	m déduit des observations	de la théorie	$m_{obs.} - m_{théor.} = S_{Ni}$
39°4'	14°32' ± 11'	— 23°30',5	38°2',5 ± 11'
55°	17°47' ± 28'	— 18°36'	36°23' ± 28'
75°	32°24'5 ± 30'	— 4°44'	37°8',5 ± 30'

Si nous tenons compte de ce que les valeurs obtenues pour l'incidence 39°4' ont peut être été influencées par les variations considérables des constantes optiques qui y sont intervenues, nous avons des raisons suffisantes pour conclure des mesures précédentes à la probabilité de

l'existence d'une différence de phase de Sissingh, sensiblement constante entre de larges limites d'incidence. L'existence d'une différence de phase constante devient encore plus admissible si l'on songe qu'avec la méthode employée pour le calcul des constantes optiques (ce calcul s'étant fait par des formules *approchées* de M. Drude au moyen de la différence de phase Φ et de l'azimut rétabli h, mesurés sous une incidence peu différente de I) la valeur pour m dérivée de la théorie peut s'écarter de 10′ de la valeur que l'on trouverait à l'aide des constantes optiques *exactes*, et que de même les coëfficients dans les équations qui servent à déduire m des rotations observées ne sont pas très exactes.

Si, pour déterminer la valeur numérique de la différence de phase de Sissingh, nous négligeons les résultats des observations à 39°4′, qui sont les moins certaines, entre autres parce que l'aimant secondaire n'était pas aussi bien centré pendant ces expériences que dans les autres, nous trouvons :

$$S_{Ni} = 36°44' \pm 20',5 \text{ pour la lumière } D.$$

M. Zeeman avait trouvé, au moyen d'un miroir de nickel, déposé par électrolyse sur du verre platiné de Kundt, une valeur préliminaire de S_{Ni} montant à 30°. Les conclusions que M. Zeeman [1]) a déduites de cette valeur préliminaire subsistent pour la valeur plus exacte que je viens de donner.

L'erreur probable indiquée a été calculée au moyen de la comparaison des lectures directes, qui chaque fois ont été faites en grand nombre; elle ne donne pas une mesure exacte de la précision des résultats obtenus; les causes d'erreur mentionnées plus haut diminuent encore quelque peu le degré de précision.

---

[1]) *Arch. Néerl.*, 27. p. 296, 1893.

LA PHASE DANS LA RÉFLEXION POLAIRE SUR LE COBALT ET LE NICKEL, ET L'ANGLE DE RENVERSEMENT DE LA ROTATION AU ZÉRO ψ°_{lp}, D'APRÈS LA THÉORIE ET L'EXPÉRIENCE

PAR

P. ZEEMAN.

Dans une communication précédente [1]) j'ai fait voir quelle grande discordance existe entre la théorie de DRUDE et mes expériences sur le cobalt, spécialement au point de vue de l'incidence pour laquelle la rotation au zéro $\psi^\circ_{lp} = \psi^\circ_{ia}$ est nulle, et où la direction de la rotation change de signe. La condition $\psi^\circ_{lp} = 0$ exprime tout simplement que les phases de la composante magnéto-optique (m) et de la réflexion métallique (Φ) ont la même grandeur numérique. Traçons une ligne représentant la phase de la réflexion métallique à toute incidence; traçons de même des lignes donnant la phase de la composante magnéto-optique d'après la théorie et d'après les observations; les intersections de ces lignes donnent les angles de renversement de signe observés et calculés.

D'autre part, les diagrammes nous donnent une représentation très claire de l'allure des phases dans les théories rivales, plus claire que ne le donne un tableau. J'ai tracé des diagrammes pour le cobalt et le nickel; je me suis servi pour une partie des données déjà connues, pour une autre partie j'ai fait des déterminations nouvelles.

Le cobalt et le nickel conviennent mieux que le fer pour comparer les théories rivales, parce que la valeur de la phase de SISSINGH est beaucoup plus faible.

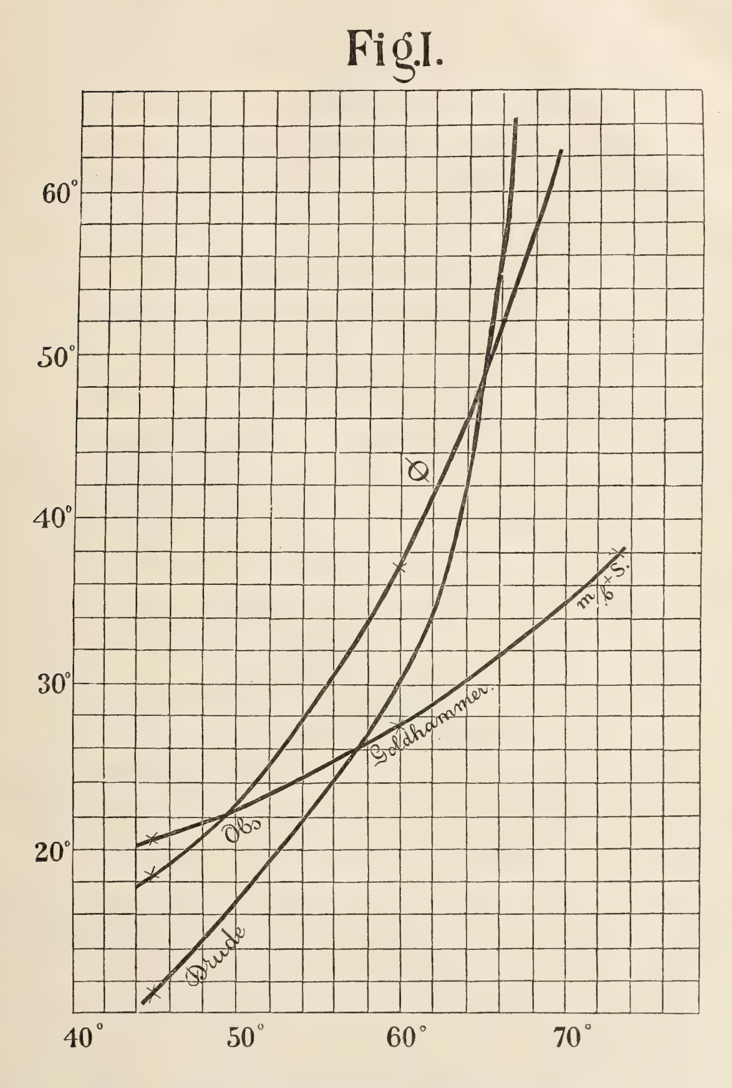
Cobalt. La fig. 1 représente:

1. La phase Φ de la réflexion métallique, calculée d'après les formules de CAUCHY.

---

[1]) Voir p. 354 du présent volume.

Fig.I.



2. La phase $m_b + S$ de la composante magnéto-optique [1]) calculée d'après la théorie de GOLDHAMMER [2]).

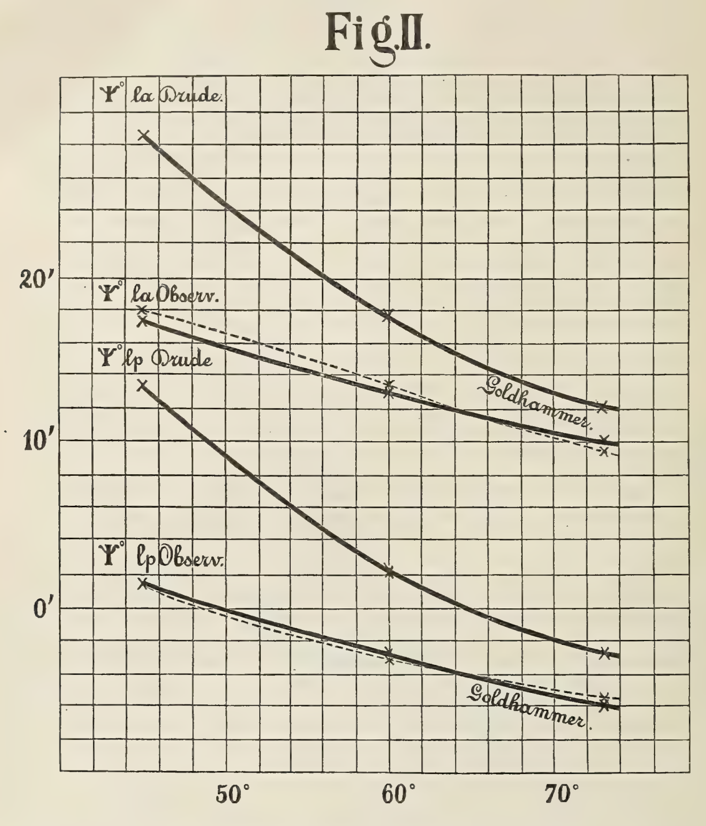
3. La phase m d'après la théorie de DRUDE. Comme cette théorie

---

[1]) *Arch. Néerl.*, t. 27, p. 296, 1893.

[2]) *Wied. Ann.*, Bd. 46, p. 72, 1892.

donne immédiatement les rotations [1]), j'ai calculé celles-ci en premier lieu et j'en ai déduit les phases en vertu de relations connues.



4. Les phases observées, ainsi que je les ai déterminées précédemment [2]). Dans le cas du cobalt cette ligne coïncide si bien avec 2, que je ne l'ai pas tracée dans la figure.

Les données pour la construction du diagramme sont réunies dans le tableau suivant.

i	Φ	$m_b + S$	m (*obs.*)	m (Drude)
45°	18°38′	20°43′	20°34′	11°39′
60°	36°42′	27°31′	27°40′	29°44′
73°	75°18′	37°47′	37°55′	94°48′

[1]) *Wied. Ann.*, Bd. 46, p. 401.

[2]) l. c., p. 293.

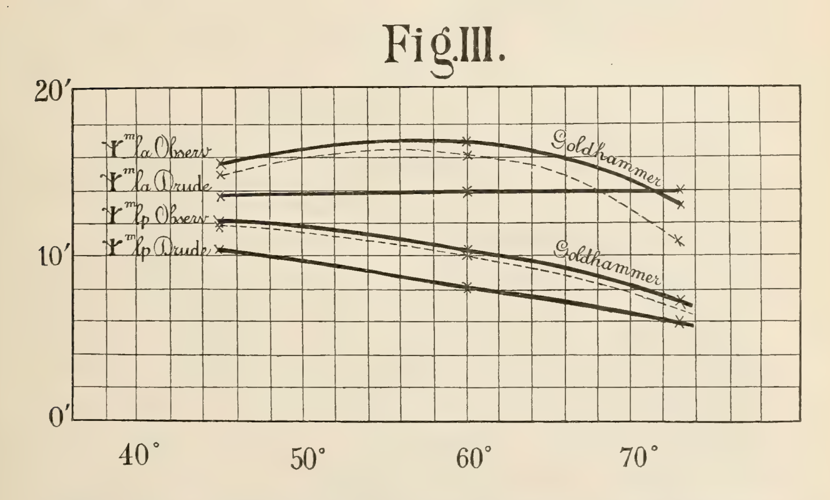
J'ai adopté pour S la valeur 49°30′, trouvée antérieurement [1]).

D'après la figure le renversement aurait lieu, pour M. Drude, vers $i = 64°,5$; tandis que l'observation et la théorie de Goldhammer donnent $i = 49°24'$.

L'allure des phases est absolument différente pour les théories rivales; ainsi que je l'ai déjà fait remarquer l'allure observée s'accorde avec la théorie de Goldhammer.

La théorie de Lorentz, dont celle de Goldhammer n'est qu'une modification, donne pour les phases une ligne parallèle à celle de M. Goldhammer et dont toutes les ordonnées diffèrent d'une quantité égale à la phase de Sissingh.

Les figs. 2 et 3 donnent la représentation graphique d'un tableau déjà publié antérieurement [2]); elles donnent les rotations au zéro et rotations au minimum observées et déduites des deux théories. Ces figures donnent évidemment pour le point de renversement les mêmes valeurs que la fig. 1.



Nickel. Les observations de M. Wind relatives à la réflexion sur le nickel, ne s'étendent pas jusqu'à la région où ψ°_{lp} s'annule. De nouvelles mesures étaient donc nécessaires; de plus il était désirable de reprendre les observations sous $i = 39°,4'$ puisque, de l'aveu de M.

---

[1]) l. c., p. 293.

[2]) Voir ci-dessus, p. 356.

Wind, différentes causes d'erreur pouvaient avoir diminué l'exactitude des résultats relatifs à cette incidence.

Je communiquerai donc les résultats de mes mesures relatives à la lumière blanche, en me servant des mêmes notations que précédemment.

I.

Incidence $i = 39°4'$. Intensité du champ $H = 2190$ C. G. S.
Moyennes: $\psi°_{lp} = +2',9 \pm 0',24$, $\psi°_{la} = -6',1 \pm 0',24$,
$I = 75°26'$, $H = 31°43'$ pour lumière D.

La formule pour la détermination de m_l devient

$$cotg.\ m_l = 2{,}194 - 4{,}614 \frac{\psi°_{lp}}{\psi°_{la}}.$$

La valeur la plus probable déduite de ces observations est

$$m = 9°17' \pm 24' \qquad 10^3 \mu = -0{,}975 \pm 0{,}050.$$

La théorie de Lorentz donne

$$m_l = -26°44'.$$

II.

Incidence $i = 25°$. Intensité du champ $H = 2190$ C. G. S.
Moyennes: $\psi°_{lp} = +0',5 \pm 1'0$, $\psi°_{la} = -8',6 \pm 0',9$,
$I = 75°16'$ $H = 31°15'$ pour la lumière D.

La formule pour la détermination de m_l devient:

$$cotg.\ m_l = 10{,}445 - 10{,}997 \frac{\psi°_{lp}}{\psi°_{la}}.$$

La valeur la plus probable déduite de ces observations est

$$m = 5°9' \pm 43' \qquad 10^3 \mu = -1{,}00 \pm 0{,}12.$$

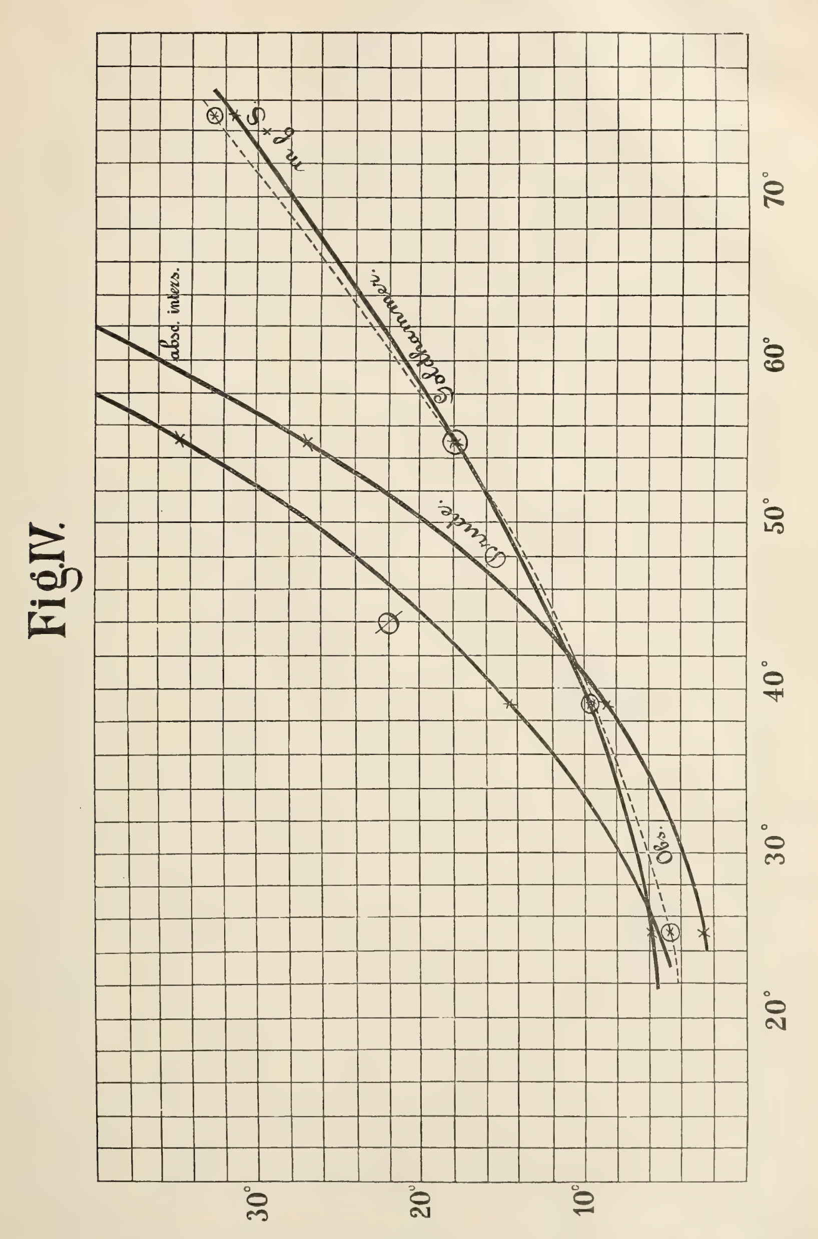
La théorie de Lorentz donne

$$m_l = -30°29'.$$

J'ai essayé également de trouver les rotations au zéro sous incidences plus faibles. Je n'ai toutefois pas pu achever cette série parce que pour $i = 22°$ l'erreur probable sur les moyennes

de $\psi°_{la}$ atteint $\pm 3',1$
et de $\psi°_{lp}$ „ $\pm 2',7$.

Dans ces conditions un calcul de la phase est sans valeur pour la détermination de la phase de Sissingh.



Résumant ces résultats et ceux obtenus par M. Wind sous les angles 55° et 75°, nous avons

Incidence	m (obs.)	m_b (calc.)	S
25°	5°9′ ± 43′	— 30°29′	35°38′ ± 43′
39°4′	9°17′ ± 24′	— 26°44′	36°1′ ± 24′
55°	17°47′ ± 28′	— 18°36′	36°23′ ± 28′
75°	32°25′ ± 30′	— 4°44′	37°9′ ± 30′

Tenant compte de l'importance que nous devons attacher aux différentes observations, nous trouvons ainsi pour la phase de Sissingh :

$$S_{Ni} = 36°21' \pm 15' \text{ pour la lumière } D.$$

La fig. 4 donne pour le nickel les quatre mêmes courbes qui ont été tracées tantôt pour le cobalt.

Les cercles dont les centres sont situés sur la courbe 4, donnent l'erreur probable de m.

Les courbes sont déterminées par les données suivantes :

i	Φ	$m_b + S$	m (obs.)	m (Drude).
25°	5°30′	5°52′	5°9′ ± 43′	2°58′
39°4′	14°19′	9°17′	9°17′ ± 24′	8°45′
55°	34°14′	17°45′	17°47′ ± 28′	26°58′
75°	84°58′	31°37′	32°25′ ± 30′	115°7′

L'intersection de la ligne de M. Drude avec la ligne Φ donne le renversement des rotations sous $i = 63°30'$.

Par contre l'observation donne environ sous $i = 24°$.

D'après la théorie de Goldhammer cette intersection devrait avoir lieu vers $i = 26°$; la différence entre les deux derniers nombres ne surpasse pas toutefois la limite d'erreur des observations, car pour $i = 25°$ nous avons trouvé $\psi°_{lp} = + 0',5 \pm 1',0$; de sorte que $\psi°_{lp}$ peut parfaitement s'annuler vers 26°.

Nous pouvons donc conclure que les dernières formules de M. Goldhammer représentent les phénomènes d'une manière très satisfaisante.

Avril 1894.

SUR DES DOUBLETS ET DES TRIPLETS, PRODUITS DANS LE SPECTRE PAR DES FORCES MAGNÉTIQUES EXTÉRIEURES

PAR

P. ZEEMAN.

(*à Amsterdam.*)

---

§ 1. Dans un précédent article [1]) j'ai fait remarquer que le développement élémentaire de l'idée générale de la théorie de M. Lorentz semble indiquer qu'une raie spectrale élargie par un champ magnétique doit dans certains cas produire un triplet. Cette remarque peut être développée davantage. D'après de plus amples considérations on doit s'attendre à ce que des forces magnétiques très intenses décomposent la raie spectrale en doublets et en triplets pour des directions parallèles et perpendiculaires aux lignes de force. Des forces magnétiques moins intenses ne feront qu'élargir la raie spectrale.

Puisque les prédictions de M. Lorentz quant à l'état de polarisation des bords de la raie ont été confirmées, l'étude de son état de polarisation promettait d'être fertile même dans le dernier cas. Même si les forces magnétiques n'étaient pas assez intenses pour décomposer la raie en un triplet, on pourrait probablement connaître la constitution de la raie élargie. Cette étude me semblait avoir un grand intérêt, parce qu'elle soumettrait à l'épreuve les considérations données antérieurement, et qui n'étaient qu'une première esquisse d'une théorie des mouvements des ions conforme à la théorie de M. Lorentz. M. Lodge [2]) n'a pas considéré cette confirmation comme évidente.

§ 2. Au paragraphe 18 de l'article, dont je viens de parler, le mouvement d'un ion dans un champ magnétique est traité d'après la théorie de M. Lorentz. Le système de coordonnées était choisi de telle sorte,

---

[1]) Voir p. 44 du présent volume.

[2]) Lodge. The Electrician of February 28. 1897. p. 569.

que l'axe des x était parallèle à la direction de la force magnétique, tandis que le plan $x\,y$ est perpendiculaire à cette force. Je rappellerai encore qu'avant l'excitation de la force magnétique on peut décomposer les mouvements des ions en une vibration linéaire parallèle à l'axe des z et en deux vibrations circulaires (dextrogyre et lévogyre) dans le plan $x\,y$.

La première vibration ne change pas sous l'influence de la force magnétique; cette force modifie au contraire les périodes des deux dernières.

§ 3. A l'aide de la règle de M. LORENTZ on trouve que deux espèces de lumière polarisées circulairement en sens opposés et de périodes différentes seront émises dans la direction des lignes de force. Il est évident que les ions qui exécutent des vibrations parallèles aux lignes de force ne produisent pas de mouvement lumineux dans cette direction.

Dans une direction perpendiculaire aux lignes de force, les mouvements des ions qui ont une composante parallèle au plan $x\,y$ produisent de la lumière polarisée linéairement, dont les vibrations s'exécutent suivant une verticale (l'axe des z étant pris horizontalement), et dont la période est modifiée. Les ions qui ont au contraire un mouvement parallèle à l'axe des z produisent des vibrations horizontales, dont la période n'est pas changée.

§ 4. *Doublets magnétiques.* Ainsi donc, pour chaque valeur de la force magnétique une raie spectrale *infiniment mince* à l'origine se décomposera en deux raies, quand la lumière est émise dans la direction des lignes de force. Si au contraire la raie spectrale est d'une certaine largeur il faut, pour que le doublet s'observe, que la modification magnétique des périodes soit un peu plus grande que celle qui correspond à la *demi*-largeur de la raie primitive. Les deux composantes sont polarisées circulairement en sens opposés *sur toute leur largeur.*

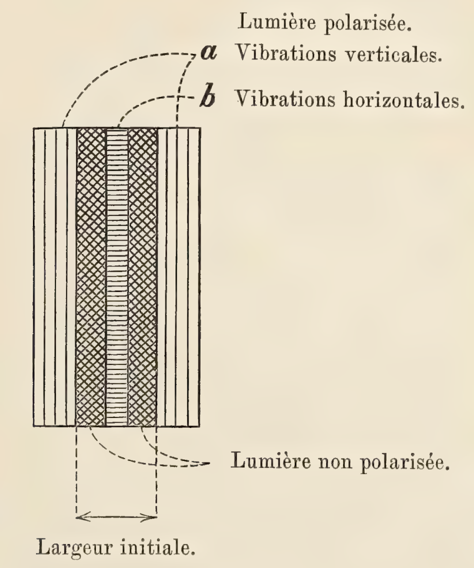
§ 5. *Triplets magnétiques.* Quand la raie spectrale a une largeur finie on observe, dans une direction perpendiculaire aux lignes de force, que la raie se décompose en un triplet, si la modification magnétique des périodes correspond à la largeur *totale* de la raie primitive. La force magnétique qui produit un triplet doit donc être le double de celle qui produit un doublet.

§ 6. *Formes de transition entre les doublets et les triplets magnétiques.* Si les forces magnétiques n'ont pas l'intensité supposée aux §§ 4 et 5, on observe des formes de transition, dont j'indique ici les particularités. Les doublets n'ont qu'une seule forme de transition, c'est-à-dire une

raie, dont les bords sont polarisés circulairement et dont le milieu émet de la lumière naturelle. C'est le cas que j'ai observé et décrit antérieurement.

Les triplets ont deux formes de transition. Représentons par „triplet *a*" une raie, dont la modification dépasse celle qui correspond à la demi-largeur de la raie primitive. Ce triplet *a* est composé de la manière suivante: la partie du milieu émet des vibrations horizontales; des deux côtés on a une bande de lumière naturelle suivie par une bande qui émet des vibrations verticales.

Le „triplet *b*", où la modification est un peu plus petite que celle qui correspond à la demi-largeur de la raie primitive, a déjà été observé et décrit.



Le diagramme ci-contre donne une représentation très schématique de la constitution de la raie.

§ 7. On peut donc s'attendre à ce que la force magnétique suffisante pour produire un doublet suffise aussi pour produire la forme de transition: „triplet *a*". Comme il ne m'a pas été possible, avec les moyens qui étaient d'abord à ma disposition, de reconnaître d'une façon incontestable les doublets et les triplets du sodium, j'ai cherché en premier lieu les doublets d'autres substances. Une fois les doublets trouvés on pouvait s'attendre à ce qu'une recherche plus minutieuse fît découvrir aussi les triplets. Après beaucoup de tentatives vaines j'ai enfin réussi à

reconnaître le doublet et le triplet *a* de la raie bleu vert ($\lambda = 480\ \mu\mu$) du cadmium. MM. Egoroff et Georgiewsky avaient déjà remarqué [1]) que le cadmium aussi montre cette influence du champ magnétique sur les raies spectrales que j'avais découverte.

§ 8. La disposition des expériences est en principe restée la même qu'antérieurement. Je me suis servi de nouveau d'un électro-aimant de Ruhmkorff. Au lieu du beau réseau, dont je me suis servi dans le laboratoire de M. Onnes, j'en ai employé un autre plus petit avec un rayon de 6 pieds anglais. De même que le réseau de Leyde, cet autre avait 14438 traits par pouce. Cette fois j'ai observé dans le second spectre. Le spectre du cadmium a été produit par la décharge, entre des électrodes de cadmium, d'une bouteille de Leyde, chargée par une bobine d'induction. Au moyen d'une lentille on projette sur la fente, ainsi que M. Lockyer l'a fait si souvent, une image de l'étincelle et des électrodes; on peut ainsi faire en sorte d'examiner précisément cette partie de l'étincelle qui se trouve dans le champ magnétique entre les pôles. La raie du cadmium en question est très nettement limitée, surtout du côté du violet.

Je réussis en effet à observer avec cette raie les phénomènes prévus (doublet et triplet *a*; voir § 11).

§ 9. Pour l'observation du doublet un des pôles était creux. Avec un courant de 30 amp. et une distance polaire aussi petite que le permettaient les électrodes de cadmium interposées, le doublet était très net. Examinés au moyen d'un analyseur et d'une lame quart d'onde, on reconnaissait que les deux éléments étaient polarisés circulairement *sur toute leur largeur* [2]), l'un à gauche, l'autre à droite.

On pourrait croire que la bande sombre entre les deux composantes est une raie d'absorption ordinaire. Dans ce cas cette bande couvrirait précisément cette partie de la raie d'émission élargie par l'aimantation, qui émet de la lumière naturelle. Or, en diminuant l'intensité du champ la bande se rétrécit; rien ne s'oppose, il est vrai, à ce qu'une bande

---

[1]) *C. R.* 1897. Tome 124, pp. 748 et 949.

[2]) Le signe de la polarisation circulaire est le même chez cette raie du cadmium et chez les raies *D*. J'ai toutefois à redresser une erreur commise au § 24 de mon précédent travail. Je vois maintenant que, si les lignes de force se dirigent vers le réseau, ce sont les rayons dextrogyres qui ont la plus grande période. Le rayonnement est donc dû surtout au mouvement d'un particule à charge négative. Mon erreur provenait probablement d'une indication fautive de l'axe dans la plaque quart d'onde dont je me suis servi.

d'absorption présente le même phénomène; toutefois une plus grande partie de la raie élargie devrait alors émettre de la lumière naturelle, et la bande d'absorption ne pourrait couvrir qu'une partie de cette dernière. Il était d'autre part incontestable que, même quand la portion sombre était très mince, les composantes du doublet étaient encore polarisées circulairement dans toute leur étendue, de sorte qu'il était impossible d'admettre que la bande en question était une bande d'absorption. Il y a d'ailleurs, contre cette hypothèse, un autre argument encore. On pourrait en effet s'attendre à retrouver cette absorption dans une direction perpendiculaire aux lignes de force; et dans cette direction il n'y en avait pas trace. On peut donc admettre que j'ai réellement observé le doublet prévu par la théorie de M. Lorentz.

§ 10. Dans une direction perpendiculaire aux lignes de forces je suis parvenu à observer le phénomène décrit sous le nom de triplet *a*. Sans l'intermédiaire d'un nicol je ne voyais qu'une raie élargie; mais en interposant un nicol dont le plan de vibration était vertical je voyais très nettement une bande sombre au milieu de la raie. En tournant le nicol de 90°, la bande sombre disparaissait et la raie devenait plus mince, parce que maintenant les bords, polarisés en ligne droite, étaient éteints; j'avais suivi ici le conseil de M. Lodge [1]) de placer l'analyseur entre la source lumineuse et le réseau.

§ 11. *Triplet magnétique.* — En me servant d'un courant très intense et de pièces polaires contigues bien proportionnées, j'ai réussi à observer également le triplet pur (§ 5) du cadmium (la même raie bleu que j'avais employée pour l'étude des autres phénomènes caractéristiques). L'intensité du champ était d'environ 32,000 C. G. S. La raie simple était remplacée par *trois* autres, séparées par des espaces sombres. A mon avis, l'existence de ce triplet démontre d'une façon incontestable, et indépendamment de l'examen de l'état de polarisation, la nature magnétique du phénomène.

En interposant un nicol dont le plan de polarisation est horizontal, on ne voit que les deux raies extérieures; une rotation de 90° du nicol fait apparaître la ligne centrale en éteignant complètement les deux premières. On voit ainsi que la ligne centrale émet de la lumière polarisée en ligne droite, avec le plan de polarisation vertical; les lignes extérieures émettent de la lumière polarisée dans un plan horizontal.

---

[1]) The Electrician of 26 February '97.

Ce résultat confirme complètement les considérations des §§ 3 et 5; il donne une force nouvelle à l'interprétation que M. LORENTZ a proposée pour l'influence du magnétisme sur les raies spectrales.

§ 12. *Mesure de la modification magnétique.* Le triplet pur et aussi le „triplet *a*" du § 6 nous permettent de mesurer exactement la grandeur de la modification magnétique. En regardant dans un sens perpendiculaire aux lignes de force et éteignant au moyen d'un nicol les vibrations horizontales, on voït deux raies séparées, dont les vibrations sont verticales. La distance entre les milieux de ces raies correspond au double de la modification de la période. Cette distance peut être mesurée beaucoup plus exactement que l'élargissement d'une raie. L'exactitude de la mesure au moyen d'un micromètre oculaire est d'autant plus grande que le réseau donne des raies plus brillantes.

Comme le laboratoire de l'Université de Groningue est en possession d'un réseau donnant des raies particulièrement belles, son directeur, M. HAGA, a eu l'obligeance de me prêter ses appareils pour faire quelques mesures. Le réseau était monté d'une façon fort stable, et convenait en tous points pour des mesures exactes.

§ 13. Pour les détails de l'installation je renvoie au mémoire de M. HAGA [1]). Le réseau, de la meilleure qualité, a un rayon de 10 pieds et 10.000 traits par pouce. La source de lumière était un morceau de papier d'asbeste imbibé de sel fondu et introduit dans une flamme de gaz d'éclairage alimentée par de l'oxygène sous haute pression. Une image de cette flamme était projetée sur la fente au moyen d'une lentille. Entre cette lentille et la fente était placé un grand nicol; la distance de la flamme à la fente était d'environ 50 cm. J'ai pris soin d'observer s'il n'y avait pas de raies d'absorption dans le spectre de la flamme non-aimantée.

§ 14. Le nicol était placé de telle façon que son plan de polarisation était horizontal. En excitant l'électro-aimant on voyait apparaître les deux lignes. J'ai mesuré la distance de ces lignes au moyen d'un micromètre oculaire dont le cadre mobile portait des fils croisés à la façon d'une croix de St.-André; cette disposition est recommandée pour des mesures spectroscopiques [2]). Il était nécessaire d'éclairer les fils. J'ai lu la position de chacune des 2×2 raies formées par les raies D. La différence entre deux lectures donne la distance entre les centres pour D_1 et D_2

---

[1]) *Wied. Ann.* 56, p. 389, 1896.

[2]) Voir SCHEINER, Spectralanalyse der Gestirne, p. 74.

en divisions du tambour, divisé en 100 parties. Ces différences sont consignées dans le tableau suivant. Comme l'électro-aimant s'échauffait rapidement sous les actions combinées du courant (22 amp.) et de la flamme, il était impossible de faire plus de trois à quatre mesures avant d'interrompre.

Trente-huit mesures donnent pour la distance entre D_1 et D_2 288 divisions. L'erreur probable d'une mesure de la modification magnétique est de 6,5 divisions pour D_1 et 4,5 pour D_2. Les résultats sont entachés d'une erreur probable de 1,5 et 1,0 divisions. La modification magnétique est la même pour les deux raies du sodium, la différence étant comprise entre les limites des erreurs probables. L'intensité du champ, déterminée au moyen d'une spirale de bismuth, était de 22,400 C.G.S. Dans ce champ la modification magnétique positive et négative de la période atteint $\frac{1}{17,800}$; de sorte que $e/m = 1,6 \,.\, 10^{-7}$.

Distances entre les centres en divisions du tambour

	pour D_1	pour D_2
	26	36
	18	30
	26	32
	45	37
	25	46
	28	36
	38	46
	42	26
	26	33
	33	25
	35	32
	53	28
	36	31
	51	21
	26	34
	26	35
	25	37
	31	25
	21	25
Moyenne	$32,3 \pm 1,5$	$32,4 \pm 1,0$.

§ 15. La grande largeur du réseau de Groningue m'a permis d'observer très nettement avec le sodium le „triplet *a*" que j'ai déjà décrit pour le cadmium. Sans nicol l'excitation de l'électro-aimant semble scinder en deux une raie de sodium; le phénomène ressemble donc à celui que l'on observe à travers un nicol, mais la partie sombre n'est pas très sombre et n'est pas rétrécie; le phénomène diffère donc considérablement de celui que nous sommes habitués de voir dans le renversement des raies.

L'explication du fait doit, d'après M. Haga, être cherchée dans ceci que, les trois composantes du triplet se recouvrant en partie l'une l'autre, les maxima sont très nets et la partie moyenne paraît sombre par contraste. Il n'y aurait donc pas renversement dans ce cas. L'expérience suivante semble prouver qu'il en est réellement ainsi. Ayant produit la bande sombre j'ai éteint au moyen d'un nicol les vibrations verticales; seule la bande émettant des vibrations horizontales subsiste, mais sans la moindre trace de renversement. Pour cette observation un large réseau est évidemment très avantageux. Je n'ai pas eu l'occasion de faire une mesure sur le doublet produit dans le sens des lignes de force.

§ 16. Il n'est peut-être pas inutile de dire quelques mots à propos du mémoire de M. Michelson dans le numéro de juillet 1897 du *Phil. Mag*. M. Michelson a appliqué à notre phénomène sa belle méthode de l'interféromètre, et à première vue quelques-uns de ses résultats semblent être en désaccord avec les miens. Dans un cas seulement, notamment pour de la lumière émise suivant les lignes de force, où tous deux nous avons observé un doublet, l'accord est complet. M. Michelson ajoute qu'un élargissement est inappréciable. Il a évidemment en vue un élargissement des composantes, qui parfois est faiblement visible mais dont je n'ai pas parlé. Aussi longtemps que je n'avais pas résolu le doublet ou le triplet je n'ai parlé que d'un élargissement. C'est donc une preuve de la supériorité de la méthode de M. Michelson, qui permet de reconnaître la duplicité au moyen de forces magnétiques relativement faibles.

En regardant dans une direction perpendiculaire aux lignes de force, j'ai observé un triplet, tandis que M. Michelson observe encore un doublet mais moins bien marqué que dans le premier cas. Bien qu'au premier abord la différence semble très grande, j'essayerai d'en donner une explication. Supposons que non seulement la courbe de visibilité soit pratiquement la même que celle produite par un doublet, mais

encore qu'un triplet ne puisse en aucun cas donner une courbe pratiquement identique, ce dont pour ma part je ne suis pas encore convaincu. Mais accordant que nous devions conclure à l'existence d'un doublet, on peut encore se demander s'il n'y a pas moyen d'expliquer la différence. Or il me semble que cela est possible. M. MICHELSON, en faisant ses expériences, ne connaissait pas encore l'état de polarisation du triplet; il n'est donc pas impossible que les polarisations perpendiculaires des parties moyennes et extrêmes du triplet soient suffisantes pour expliquer l'écart.

Supposons que l'appareil ait été établi dans un plan horizontal, les réflexions à 45° par les deux surfaces planes, l'une non argentée, l'autre couverte d'une couche d'argent transparente, doivent affaiblir surtout les vibrations horizontales et ainsi presque annihiler leur influence. On peut en effet se convaincre par le calcul, que dans ces circonstances des plaques non argentées affaiblissent l'intensité des vibrations horizontales cinq ou six fois plus que celle des vibrations verticales. La présence d'une couche d'argent modifie quelque peu ce rapport, mais la grandeur de cette modification ne peut être déterminée sans plus amples données.

M. MICHELSON aurait donc observé un phénomène analogue à celui que l'on observe chez le „triplet *a*" quand un nicol est placé de telle façon qu'il enlève les vibrations horizontales. M. MICHELSON a du reste eu l'obligeance de me faire savoir qu'il accepte l'explication du désaccord entre nos résultats.

10 août '97.

APPENDICE.

En apprenant les résultats de ce travail, M. Lodge a eu l'obligeance de me communiquer qu'il en avait lui-même observé déjà quelques-uns. C'est ainsi qu'il avait déjà reconnu le dédoublement des raies et fait voir le phénomène à la Société Royale dans la séance du 20 mai 1897. Il ne croyait pas toutefois alors à un véritable dédoublement, mais plutôt à un élargissement avec renversement. J'ai donné les raisons pour lesquelles je crois à un véritable dédoublement, la principale étant la polarisation circulaire des composantes sur toute leur largeur. Les observations avec les triplets confirment ma manière de voir. Comme M. Lodge ne mentionne pas qu'il ait observé ce dernier phénomène, et que je traite la question à un autre point de vue que lui, ayant surtout pour but de soumettre à l'épreuve la théorie de M. Lorentz, j'ai laissé à mon travail sa forme primitive, bien qu'une partie en soit déjà connue d'autre part.

LA TENSION MAXIMA D'UNE VAPEUR DÉPEND-ELLE DE LA TEMPÉRATURE SEULE?

PAR

V. A. JULIUS.

Lors des expériences préliminaires de M. A. Smits [1]) au moyen du micromanomètre, il se produisit un phénomène assez surprenant. Je renvoie pour la construction de l'appareil à la description de l'auteur, mais je rappellerai que l'on peut mettre en relation deux ampoules *P* et *Q* soit entre elles et simultanément avec les deux branches du manomètre, ou bien *P* avec l'une des branches et *Q* avec l'autre. On peut d'ailleurs isoler *P* et *Q* du manomètre, tout en laissant en communication les deux branches; on peut enfin à volonté relier à l'espace au-dessus du manomètre des ballons remplis de pentoxyde de phosphore ou d'acide sulfurique.

L'ampoule *P* renfermait une solution de sel de cuisine, l'ampoule *Q* de l'eau pure. L'une et l'autre étaient placées dans de la glace finement pulvérisée. Le vide ayant été fait dans l'appareil entier, *P* et *Q* étaient reliés entre eux et en même temps à l'appareil, sauf les ampoules de dessiccation. Tout l'espace était donc rempli de vapeur d'eau, dont la tension aura été légèrement inférieure à la tension maxima d'eau pure à 0°, et légèrement supérieure à la tension maxima de la solution saline. Il y aura eu de plus, selon toute probabilité, condensation d'un peu d'eau pure à la surface de la solution saline.

La communication entre *P* et *Q* fut rompue, ainsi que celle entre le manomètre et le reste de l'appareil. *P* fut mis en rapport avec l'une des branches, et *Q* avec l'autre branche du manomètre.

Nous nous attendions à ce qu'il y aurait eu condensation dans l'am-

---

[1]) Voir p. 97 du présent volume.

poule P jusqu'à ce que la tension de la vapeur d'eau fût égale à la tension maxima pour la solution saline. En effet, le travail de M. SMITS avait précisément pour but de déterminer la diminution de tension de vapeur en suite de la présence dans l'eau d'une substance quelconque à l'état dissous. Mais il n'y eut rien; le manomètre ne montra aucun déplacement de la colonne. Nous songeâmes naturellement tout de suite qu'une mince couche d'eau avait pu se condenser à la surface de la solution saline. Mais là ne pouvait cependant résider la cause du phénomène. En effet, le dispositif permettait de secouer le ballon, si bien que le liquide en nettoyait les parois; or l'agitation de l'ampoule ne fut pas suivie d'un déplacement de la colonne manométrique.

Je me rappelai alors que M. WÜLLNER, dans certaines circonstances, avait observé un ralentissement de la condensation, et était d'avis que de la vapeur pouvait exister à une tension supérieure à la tension dite maxima, et même au contact du liquide. Je me trouvai ainsi amené à observer ce qui arrive quand on tâche de trouver, non par voie de condensation mais par voie d'évaporation, la différence de tension entre la vapeur d'eau pure et celle de la solution saline. Les ampoules P et Q furent isolées du manomètre (par bouchage au mercure). Puis le manomètre fut mis en rapport avec le reste de la capacité de l'appareil et en même temps avec les ballons exsiccateurs. Au bout de quelques minutes, la plus grande partie de la vapeur d'eau en présence était absorbée. La communication entre le manomètre et le reste de l'appareil fut alors rompue, et les ampoules P et Q mises en rapport chacune avec une des branches du manomètre. L'espace interne de chacune des ampoules était donc relié à un espace privé de vapeur d'eau; il y eut dans chaque ampoule évaporation jusqu'à ce que la tension maxima à 0° fût atteinte.

Et en effet, nous pûmes observer maintenant une différence de hauteur notable entre les deux colonnes manométriques.

Cependant je n'était pas encore satisfait. Car si les conditions étaient telles à l'intérieur du manomètre, qu'il n'y avait pas condensation suffisante, quelle certitude avait-on que l'évaporation répondait réellement à l'hypothèse en vertu de laquelle elle produirait précisément la tension maxima? Pouvait-on bien réellement considérer la différence de hauteur observée dans le manomètre comme une mesure de la diminution de tension de vapeur cherchée?

M. Kamerlingh Onnes, auquel je parlai de ce singulier phénomène, me fit remarquer que M. Tammann attribue à des impuretés les tensions supérieures à la tension maxima.

Cette remarque m'amena à démonter tout l'appareil, et à m'appliquer par tous les soins possibles à obtenir une pureté parfaite. Le pentoxyde de phosphore fut examiné, de crainte qu'il ne renfermât des matières étrangères; tout le mercure fut nettoyé à nouveau etc. Finalement, quand le vide eût été fait dans l'appareil, je laissai l'acide sulfurique en rapport, pendant un long intervalle de temps, avec le reste de l'appareil, pour qu'il absorbât les vapeurs d'aniline qui auraient pu diffuser à travers l'huile du manomètre. Nous eûmes l'occasion d'observer à ce propos que l'absorption de vapeurs d'aniline par l'acide sulfurique requiert la présence d'un peu de vapeur d'eau. Si l'appareil avait été desséché par le pentoxyde de phosphore, l'acide n'absorbait pas l'aniline; et cependant des vapeurs de ce corps étaient en présence, car si l'on interrompait l'action du pentoxyde et si l'on admettait ensuite un peu de vapeur d'eau, il apparaissait rapidement un dépôt blanc sur les parois du ballon à acide sulfurique.

Nos peines furent en effet récompensées; la détermination de la diminution de tension de vapeur, par voie de condensation, conduisit absolument aux mêmes résultats que par voie d'évaporation.

Cependant je me proposai d'étudier de plus près le phénomène; mais pour ne pas interrompre les recherches de M. Smits je remis la réalisation de ce projet jusqu'à ce que les expériences destinées à sa thèse de doctorat fussent terminées..

En septembre, nous commençâmes, M. Smits et moi, quelques expériences à ce sujet. Les résultats n'en furent guère douteux, mais cependant nous n'étions pas satisfaits. Le manomètre, qui n'avait pas été employé depuis quelques semaines, était paresseux; il fallait chaque fois faire osciller la colonne liquide avant de procéder à une lecture. Nous démontâmes donc l'appareil; le manomètre fut nettoyé et rempli de nouveau.

Nous avons fait alors une série d'observations, qui à notre avis méritent pleine confiance.

Dans le travail bien connu de MM. Wüllner et Grotrian[1]), sur la densité et la tension des vapeurs saturées, on trouve la phrase sui-

[1]) *Wied. Ann.* Bd. 11, p. 545, 1880.

vante (p. 548). „Die Messungen scheinen das unerwartete Resultat zu ergeben, dass es überhaupt eine Maximalspannung in dem bisher angenommenen Sinne nicht giebt, dass vielmehr die Spannung der gesättigten Dämpfe, auch wenn sie mit einer grossen überschüssigen Menge Flüssigkeit in Berührung sind, durch Compression erheblich zunimmt." Dans la dernière édition, parue en 1896, de la deuxième partie de son manuel, M. Wüllner dit encore, à la page 834: „Ich kann auch jetzt noch keine einwandsfreie andere Erklärung der beschriebenen Erscheinung finden, so dass ich auch jetzt noch schliessen muss dass in grössern auch luftleeren Räumen durch Kompression des Dampfes der Druck über den der sogenannten Sättigung wachsen kann, wie es Galitzine auch bei dem Wasserdampf in mit Luft gefülltem Raume beobachtet hat."

Le micromanomètre nous permit d'examiner dans un cas déterminé la question de savoir si par compression de la vapeur la tension peut croître, et ceci avec un degré de précision qui à coup sur n'avait jamais été atteint.

Les deux ampoules P et Q furent partiellement remplies d'eau pure et placées dans la glace fondante; l'air et les vapeurs d'aniline avaient été chassés de l'appareil avec le plus grand soin. L'ampoule P fut raccordée à l'une des branches, Q à l'autre branche du manomètre. La lunette du cathétomètre fut dirigée sur un des niveaux d'aniline.

En soulevant un réservoir à mercure, il fut possible de diminuer d'environ $^1/_6$ l'espace avec lequel communiquait l'ampoule P. Un deuxième réservoir à mercure permettait d'en faire autant pour l'ampoule Q.

Or si l'on soulevait le réservoir à mercure du côté de P, on voyait baisser notablement le niveau de l'aniline du côté de P; mais du moment que le réservoir avait pris sa position la plus élevée, le niveau de l'aniline se mettait à monter, et atteignait en moins d'une minute, et *exactement*, le fil du réticule de la lunette. Si l'on ramenait le réservoir à sa position la plus basse, le niveau de l'aniline remontait, pour redescendre bientôt et reparaître en regard du fil. Un résultat analogue fut obtenu en élevant ou abaissant le réservoir à mercure du côté de Q. Nous avons répété ces expériences à plusieurs reprises, et toujours avec le même résultat.

J'introduisis alors dans l'ampoule P une solution de sel de cuisine d'environ 0,5 gramme molécule au litre, tandis que l'ampoule Q restait remplie d'eau pure; la différence de tension de vapeur produisit une différence de niveau d'environ 25 millimètres au manomètre. La lunette

du cathétometre fut orientée de nouveau sur un des niveaux de l'aniline. Puis le réservoir à mercure du côté de *P* fut soulevé. Le niveau de l'aniline revint tout à fait jusqu'au fil du réticule, et il en fut de même quand le réservoir fut ramené de sa position la plus haute à la plus basse. Ici encore l'expérience put être répétée aussi souvent qu'on le voulait; toujours le résultat fut identique.

Quand la lunette avait été orientée sur un des niveaux d'aniline, et qu'on la déplaçait ensuite, au moyen de la vis micrométrique, de $^1/_{25}$ mm., on s'apercevait nettement que le réticule et le niveau cessaient de coïncider. Quand donc le niveau revenait complètement en regard du reticule, nous pouvions sans nulle exagération être certains que la position du niveau ne différait pas de $^1/_{20}$ mm. de la position précédente. En conséquence, nous pouvons dire avec certitude qu'après diminution du volume de la masse de vapeur la tension n'avait pas changé d'une quantité correspondant à un déplacement de la colonne manométrique de $^1/_{10}$ mm. Or comme 1 mm. du manomètre à aniline correspond à environ $^1/_{30}$ mm. d'eau et par suite à environ $^1/_{400}$ mm. de mercure, la modification de pression est inférieure à $^1/_{4000}$ mm. de mercure. D'autre part, la tension de vapeur de l'eau à 0° est d'environ 4,6 mm. de mercure, et dès lors, quand par compression la tension varie, la valeur de cette modification est moindre que $^1/_{18000}$ de la tension originale.

Nous avons donc toute raison d'affirmer que de la vapeur d'eau de 0° de température ne peut prendre par compression soit au contact d'eau pure, soit au contact d'une solution saline, une tension supérieure à la tension dite maxima.

Nous avons ensuite modifié l'expérience. Tandis que l'ampoule *P* renfermait la solution de sel de cuisine et l'ampoule *Q* de l'eau, ces ampoules furent laissées en rapport l'une avec l'autre ainsi qu'avec le manomètre, et ceci pendant une minute. Puis la communication fut interrompue, et l'ampoule *P* raccordée à l'une des branches, l'ampoule *Q* à l'autre branche du manomètre. En moins d'une minute, le niveau de l'aniline revint se placer tout à fait en regard du fil du réticule. La condensation à l'intérieur de *P* était donc complète. L'expérience fut répétée; nous laissâmes les deux ampoules en rapport successivement pendant deux, trois, quatre et cinq minutes. Nous observâmes qu'après rupture de la communication entre les ampoules, le niveau de l'aniline revenait complètement en regard du réticule, à condition que l'on secouât

suffisamment l'ampoule P. Si les ampoules étaient restées en relation durant cinq minutes, le niveau revenait cependant en moins de deux minutes à sa première position, et y restait, même quand on continuait de secouer. On ne saurait s'étonner que cette agitation de l'ampoule était nécessaire, puisqu'il devait se déposer une couche d'eau pure à la surface du liquide, quand les ampoules étaient raccordées. Cette couche augmentait d'épaisseur à mesure que la communication durait plus longtemps, mais finissait par atteindre une certaine limite. Aussi était-il inutile d'agiter quand la communication ne durait qu'une minute, tandis qu'il fallait le faire si les ampoules avaient été cinq minutes en rapport.

Nous avons tâché de créer ensuite les conditions dans lesquelles pourrait se produire le phénomène, qui a été le point de départ de ces recherches.

L'appareil fut laissé en repos pendant une quinzaine de jours, les ballons à acide sulfurique étant fermés. Les ampoules P et Q furent isolées de l'appareil; les ballons à pentoxyde de phosphore au contraire furent mis en rapport avec l'appareil, et par conséquent aussi avec le manomètre. Les vapeurs d'aniline eurent ainsi l'occasion de diffuser dans l'intérieur de l'appareil.

Les expériences furent alors répétées. Quand on soulevait le réservoir à mercure du côté de P (solution de sel), le niveau de l'aniline ne revenait pas complètement jusqu'au réticule, mais indiquait un déplacement d'environ 1 mm. Ceci démontre que la tension de la vapeur d'aniline était faible (inférieure à $^1/_{40}$ mm. de mercure); sinon, la compression seule de la vapeur d'aniline aurait dû provoquer un changement de niveau plus considérable.

Mais l'influence des vapeurs d'aniline fut évidente, quand nous essayâmes de déterminer de la manière indiquée, soit par évaporation soit par condensation, la différence entre les tensions à l'intérieur des ampoules P et Q. Par évaporation la position d'un des niveaux d'aniline fut observée être 258,68; quand les ampoules eurent été reliées pendant deux minutes, la détermination par condensation donna 259,36; les ampoules ayant été reliées pendant cinq minutes, la position notée trois minutes après le début de la condensation fut 265,60; six minutes après ce début, nous notâmes 363,94; onze minutes après le même moment 262,76; et ainsi de suite. Pendant cet intervalle l'ampoule P fut convenablement secouée. On laissa ensuite de la manière indiquée, et

par condensation, l'espace interne de P et Q se remplir de nouveau: la position notée fut 258,52. Nous raccordâmes alors les ampoules pendant six minutes: une minute après le début de la condensation l'observation donna 267,20; trois minutes après ce début 265,48; cinq minutes après le même moment 264,68; et ainsi de suite.

Nous avons laissé ensuite, l'action du pentoxyde de phosphore étant interrompue, le ballon à acide sulfurique en communication avec l'appareil pendant trois jours; les ampoules P et Q étaient naturellement fermées. Il se forma sur les parois du ballon à acide sulfurique un dépôt blanc. Mais en même temps l'état normal se trouvait rétabli. Le niveau de l'aniline revint complètement en regard du réticule, indifféremment que le volume de la vapeur eût été diminué par compression à l'intérieur de P, ou que l'on eût laissé P et Q en rapport pendant quelques minutes.

Pour acquérir pleine certitude que les vapeurs d'aniline avaient joué ici un certain rôle, nous en avons introduit de nouveau dans l'appareil. Ceci fut réalisé assez rapidement en remplaçant un des ballons exsiccateurs par un petit ballon renfermant de l'aniline. Quand dans ce ballon il eût été fait le vide aussi complètement que possible, il fut laissé en rapport avec l'appareil pendant un court espace de temps et puis fermé. Les mêmes irrégularités reparurent.

Nous avons encore examiné ce qui arrive quand, outre des vapeurs d'aniline, l'appareil renferme une notable quantité d'air. La tension d'air mélangé de vapeur d'aniline, déterminée par un manomètre à mercure, n'atteignait pas un millimètre de mercure. Or il est remarquable que non-seulement nous arrivâmes par voie de condensation à un résultat différent de celui obtenu par voie d'évaporation, mais que de plus les observations par évaporation furent loin d'être constantes. C'est ainsi que dans une série de lectures — l'évaporation alternant régulièrement avec la condensation, — nous avons obtenu les positions de repos suivantes d'un des niveaux d'aniline:

Evaporation	Condensation
300,72	314,00
302,44	310,20
302,32	313,82
303,84	312,36.
301,28.	

L'agitation, même dans la méthode de condensation, avait peu d'effet.

Nous sommes donc en droit d'admettre que le fonctionnement régulier de l'appareil de M. Smits a été entravé, au début de ces recherches, par la présence d'un peu d'air et de vapeur d'aniline.

Nous avons souillé à dessein la solution saline d'un peu d'huile d'arachide, jusqu'à ce que l'on vît flotter à la surface quelques gouttelettes d'huile extrêmement petites. Nous nous attendions à ce que les irrégularités apparaîtraient dans une large mesure. Mais cela ne fut pas le cas. Quand on secouait l'ampoule *P* renfermant la solution souillée, il y avait bien quelques légères perturbations, mais d'un tout autre ordre que celles observées en présence de l'aniline.

On pourrait être tenté de généraliser les résultats des expériences précédentes, et de conclure que si dans un espace clos il n'y a qu'un liquide et sa vapeur, la tension de cette dernière dépend uniquement de la température; mais que de plus la présence d'un corps gazeux dans le même espace peut, dans certaines limites, modifier cette tension. Celle-ci ne dépendrait donc pas uniquement de la température, mais de plus de la manière dont le système est entré dans son état actuel.

C'est la conclusion à laquelle M. Tammann [1]) semble être également arrivé. En effet, on lit, à la p. 17 de son mémoire: „Das zur Füllung der Manometer verwandte Wasser war destillirtes, verdampfte ohne Rückstand. Nur, wenn es längere Zeit in den Manometern erhitzt worden war, hinterliess es beim Verdampfen einen Rückstand (10 gr. Wasser 0,001 gr. Rückstand). Diese geringe Menge des dem Glase entzogenen Alkalis kann nicht als Ursache obiger Erscheinungen betrachtet werden, vielmehr ist dieselbe in flüchtigen Verunreinigungen des Wassers zu suchen. Und in der That befreit man das Wasser von diesen, so war nach einer Verkleinerung des Dampfraumes eine Tensionserhöhung nicht zu beobachten.'' L'auteur toutefois ne dit pas comment, tout en introduisant toujours dans l'appareil l'eau ou la solution bouillantes, il peut tantôt y conserver, et d'autres fois en exclure les „flüchtige Verunreinigungen".

M. Wüllner, comme le montre la 2e partie de son manuel, parue en 1896, n'est pas d'accord avec cette explication de M. Tammann Il refuse même (p. 832) aux expériences de cet auteur toute valeur démonstrative, parce que, partant d'un espace rempli de liquide et de vapeur,

---

[1]) *Mém. Acad. imp. d. Sc.* St. Pétersbourg. 7e série. Tome 35, n° 9, 1887.

il a d'abord augmenté cet espace, et l'a réduit ensuite à son volume primitif. C'est après cette dernière opération que la tension fut comparée à la tension initiale. A mon avis, la méthode de M. Tammann ne permet qu'un degré de précision très limité; mais cependant l'affirmation de M. Wüllner que les expériences de cet auteur ne démontreraient rien, me paraît peu fondée. Il est indubitable que lors de l'agrandissement de l'espace un peu de liquide passera à l'état de vapeur; lors du rétablissement du volume primitif, la vapeur a donc eu l'occasion de prendre une tension supérieure si possible à la tension primitive. Or, quand M. Tammann observe réellement une élévation de tension, M. Wüllner met ce fait uniquement sur le compte de l'élévation de température résultant de la compression.

Il ne sera pas inutile de considérer d'un peu plus près quelques-unes des observations et des déductions théoriques de M. Wüllner.

L'auteur opérait avec quatre ballons, entourés d'eau maintenue à température constante, dont un seul contenait un excès de liquide, tandis que les autres renfermaient si peu de liquide, que la quantité totale pouvait être réduite en vapeur. En diminuant le volume, il vit que le long des parois il y avait condensation des vapeurs à l'état liquide, avant que la tension ne fût devenue ce qu'elle doit être dans le ballon, en présence d'un excès de liquide. M. Wüllner en a déduit que les vapeurs peuvent, en présence d'une petite quantité de liquide, avoir une tension inférieure à celle de la vapeur en contact avec une quantité de liquide plus considérable.

L'explication, dans l'esprit de l'auteur, ne peut résider dans l'adhésion de la vapeur aux parois du verre. En effet, quand il lut le volume sous la tension à laquelle les premières traces de dépôt apparurent dans les trois ballons, il trouva pour la densité de vapeur une valeur identique, dans les limites des erreurs d'observations, malgré que les dimensions des ballons fussent différentes.

Je crois cependant qu'il faut tout au contraire attribuer au verre une influence considérable. S'il y a exclusivement de la vapeur dans un récipient de verre, et qu'on en diminue la capacité, le dépôt d'une couche liquide n'est pas réglé en première ligne par les circonstances dans lesquelles le liquide et la vapeur se trouvent en contact, mais par les conditions dans lesquelles le *verre*, le liquide et la vapeur sont en équilibre. Or il faut songer que dans les expériences de M. Wüllner la formation de liquide n'a lieu que le long des parois de verre, et

qu'un liquide tel que l'eau est parfaitement capable de dissoudre une certaine quantité du verre de soude ordinaire. La réaction entre le verre et l'eau est donc sans le moindre doute importante, et la présence du verre doit avoir sur les conditions d'équilibre une influence sensible. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire a priori que cette influence se traduise par une corrélation entre la densité de vapeur et les dimensions du récipient.

Dans les expériences de M. Smits et dans les miennes le verre n'avait qu'un rôle très restreint. Tout d'abord, l'appareil entier était en verre d'Iéna; de plus, il n'y avait pas la moindre condensation sur le verre. La température des parois des verres était partout supérieure de 15 à 20 degrés à celle du liquide, et la portion des parois de l'ampoule qui surmontait le liquide et avait également une température de 0° avait été recouverte, en agitant, d'une couche liquide.

A mon avis, la tension de vapeur à laquelle M. Wüllner commença à observer un dépôt de liquide a été inférieure à la tension maxima.

Même quand M. Wüllner diminuait le volume interne de l'ampoule renfermant un excès de liquide, la tension de la vapeur continuait à croître; avec de l'eau de 134°, la tension put ainsi être poussée de 2325 jusque 2338, et augmentée par conséquent de $^1/_{200}$ de sa valeur primitive.

M. Wüllner pense que ceci ne peut être attribué à la présence d'air ou d'une substance volatile quelconque. En effet, le corps gazeux devrait dans ce cas modifier sa tension suivant la loi de Boyle (loi de Mariotte), et dans ce cas — à ce que montre l'auteur — les modifications de tension auraient dû être beaucoup plus grandes que ce que l'on observe. Il déduit en effet d'une couple de mesures relatives à l'augmentation de tension quand le volume diminue la tension du corps gazeux hypothétique, et examine ensuite quelle augmentation de tension il doit en résulter, la diminution de volume continuant.

L'auteur part ici de l'idée que le corps gazeux étranger ne peut faire sentir son influence qu'en ajoutant sa propre tension à celle de la vapeur. Mais nos expériences démontrent que cette influence s'étend beaucoup plus loin. Une quantité d'aniline dont la tension était à coup sûr inférieure à $^1/_{40}$ mm. de mercure empêchait déjà la condensation régulière de la vapeur, ainsi que je l'ai dit ci-dessus. Du moment qu'outre le liquide et la vapeur il y a encore en présence un corps gazeux étranger,

on n'a plus affaire à un corps unique sous deux phases différentes, mais à un système complexe, dont les conditions d'équilibre peuvent être complètement différentes.

Il me paraît donc que les expériences de M. Wüllner ne doivent pas nécessairement faire conclure qu'il est interdit de parler de tension maxima d'une vapeur parce que cette tension n'a pas de valeur déterminée. Ce que l'on peut bien se demander, c'est quelle influence exercent les parois de verre sur l'exactitude des déterminations de la tension maxima, surtout quand on opère dans des tubes ayant partout même température que le liquide. On recherchera aussi quelle influence exerce le verre sur les phénomènes au voisinage de la température critique. Il sera d'ailleurs très difficile de faire des mesures exactes sur la densité des vapeurs qui ont leur maximum de tension. En effet, MM. Wüllner et Grotrian, qui ont déterminé la densité de vapeur à la tension où il y avait apparition d'un dépôt, n'ont pas, à mon avis, mesuré la densité de la vapeur sous sa tension maxima.

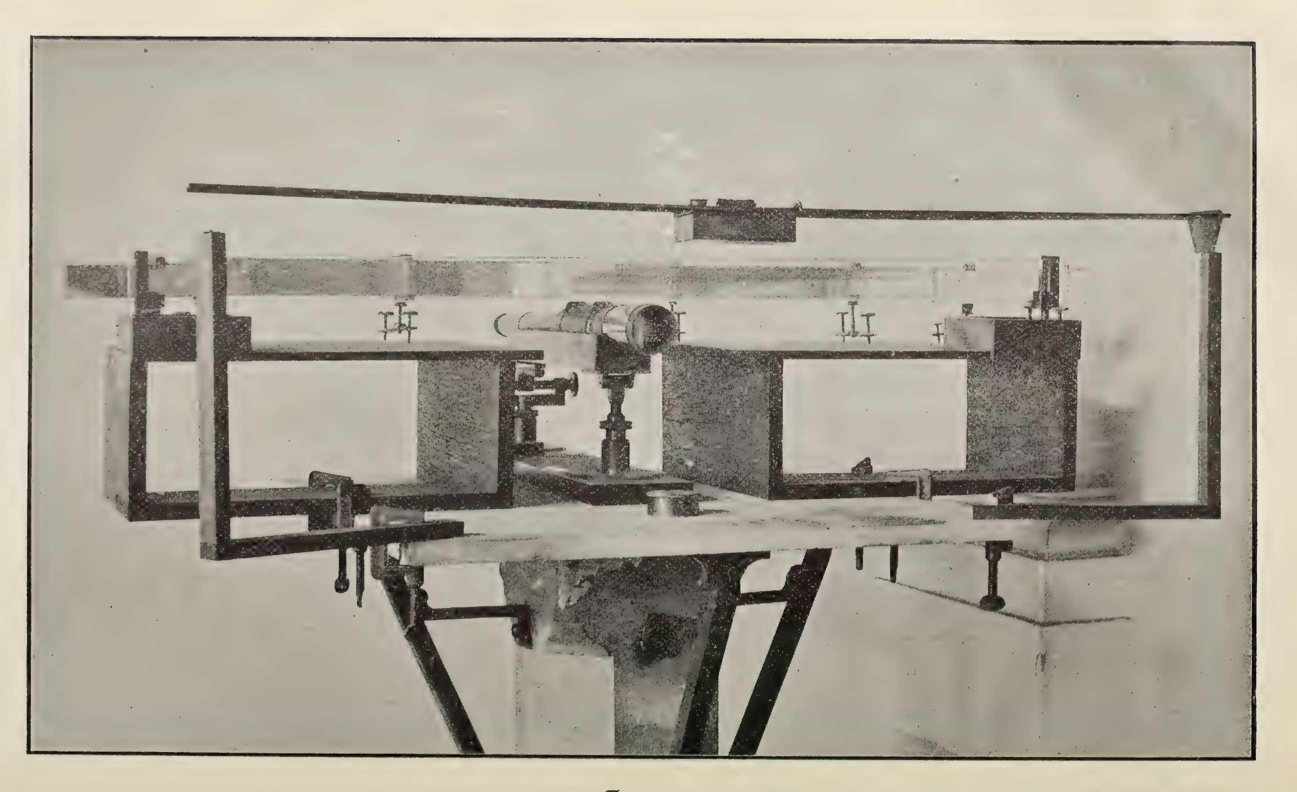


Fig. 1.

UN MOYEN D'ÉCLAIRER LES ÉCHELLES POUR LA LECTURE DES ANGLES PAR LA MÉTHODE DU MIROIR

PAR

H. KAMERLINGH ONNES.

---

1. Depuis nombre d'années (1885) on applique, au Laboratoire de Physique de Leyde, une méthode permettant d'éclairer fortement et uniformément de grandes plaques de verre divisées, à l'aide d'une source lumineuse unique et de petites dimensions. L'efficacité de cette méthode a été mise a l'épreuve dans les recherches de MM. SISSINGH, ZEEMAN, WIND, SIERTSEMA, LEBRET, et d'autres encore. La fig. 1 représente la disposition dont je me sers depuis quelque années pour les lectures galvanométriques dans la détermination de basses températures à l'aide d'un couple thermo-électrique. Je n'avais pas encore eu jusqu'ici l'occasion de la décrire.

Derrière la plaque divisée (fournie par MM. HARTMANN et BRAUN) sont fixées, des portions d'un miroir concave (voir fig. 1 et 2) qui réfléchissent la lumière venant d'une source lumineuse, placée en avant et au-dessus de la plaque divisée, de telle façon que chaque portion projette sur le miroir du galvanomètre une image de la source lumineuse. Si dans ces conditions on observe la plaque au moyen de la lunette, on voit des divisions noires sur un fond très clair et uniforme. M. W. H. JULIUS aussi a fait remarquer que par cette méthode on obtient un éclairage parfait. A la page 53 de sa remarquable dissertation (1888), il dit comment il a éclairé l'échelle de son galvanomètre à l'aide d'une lampe à pétrole et d'un miroir concave ordinaire placé derrière l'échelle, et fait remarquer la finesse particulière de la lecture.

Non seulement par cette méthode l'éclairage est indépendant de l'intensité de la lumière du jour, mais elle a encore cet avantage que, même dans une salle bien éclairée, la lecture peut se faire à l'aide d'une lunette grossissant 60 fois ou plus, et que l'on pourrait se servir

d'échelles divisées en quarts de millimètre, dont on pourrait encore estimer les dixièmes. La fig. 1 montre que dans cette disposition l'échelle et la lunette conservent l'une par rapport à l'autre leur position habituelle. La source lumineuse peut aussi être placée, à volonté, dans le voisinage immédiat de l'installation pour la lecture. Enfin, on n'a pas à craindre la chaleur émise par la source lumineuse, cette dernière pouvant être très petite.

2. Si l'on pouvait disposer de miroirs à courbure elliptique quelconque, au lieu de miroirs sphériques beaucoup plus faciles à obtenir [1]), l'emplacement de la source lumineuse serait indifférent et l'on pourrait éclairer toute l'échelle à l'aide d'une seule source très peu large, si la source lumineuse et le miroir du galvanomètre étaient placés aux foyers de l'ellipse. Au moyen de plusieurs portions sphériques il est possible de remplacer en quelque sorte un arc d'ellipse. A cet effet on amène, pour chaque portion, l'image qu'elle projette dans la direction du miroir du galvanomètre, et pour chaque portion aussi, on fait en sorte que, vue de ce miroir, elle soit fortement et uniformément éclairée. Cette dernière condition ne peut être obtenue pour chacune des portions que moyennant une certaine largeur de la source lumineuse. Pour se rendre compte de la relation qui doit exister entre les dimensions de la source, celles du miroir concave, et la position de ce dernier, celles du miroir galvanométrique et de l'objectif de la lunette, il faut se figurer un cône de rayons lumineux, partant d'un point de l'échelle qu'il s'agit de rendre visible dans la lunette, et divergeant de manière à couvrir complètement le miroir galvanométrique dont le bord forme ainsi la directrice du cône. Pour utiliser dans la lunette toute la lumière, qui tombe sur ce miroir, il faut que tous les rayons du cône réfléchi tombent sur l'objectif. Pour que toute la surface du miroir galvanométrique concoure à la formation de l'image dans la lunette, il faut de plus que le même cône prolongé en sens inverse au delà de son sommet dans la direction du miroir concave, et réfléchi par ce dernier vers la source de lumière, y rencontre partout des points lumineux. On voit alors que, à mesure que la source lumineuse s'élargit, il est de moins en moins nécessaire que la portion réfléchissante, placée à un endroit déterminé, ait exactement la courbure voulue, et la

---

[1]) Au commencement j'avais découpé ces portions dans les débris d'un miroir sphérique; actuellement elles sont fabriquées par la firme P. J. Kipp & Fils, J. W. Giltay, successeur, à Delft.

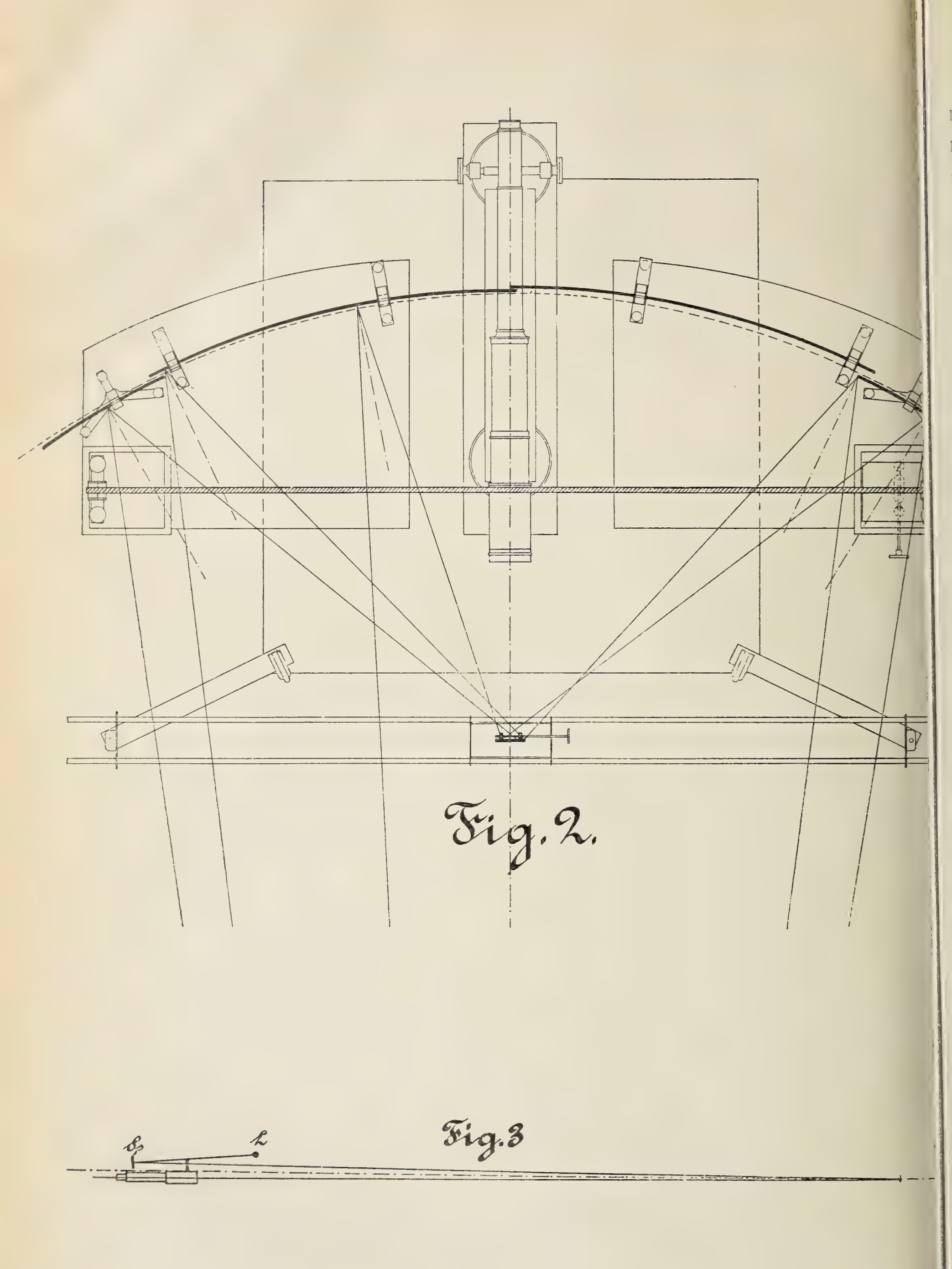
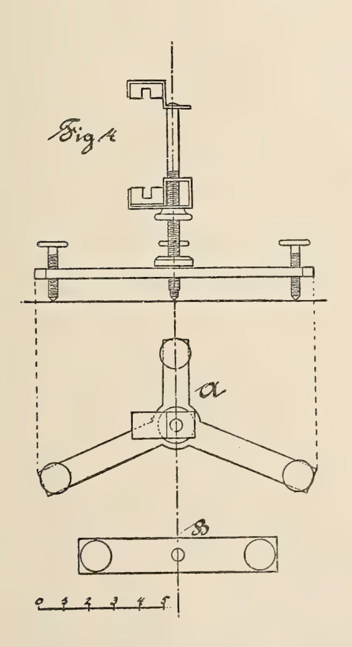


Fig. 2.

Fig. 3

normale dirigée dans la bonne direction. On voit aussi que, si la source n'est pas trop peu large et l'ouverture des diverses portions pas trop grande, on peut se servir de portions de même courbure, sans que pour cela l'intensité de l'éclairage cesse d'être à peu près la même partout. Les miroirs courbes dont nous nous servons à Leyde ont un rayon de 96 cm. environ; les plus grandes ouvertures sont de 28°, ce qui correspond à une corde de 45 cm. Deux de ces miroirs et une seule lampe d'Argand suffisent pour éclairer à une distance de 3 m. de la lunette une échelle de 80 cm.; et avec trois miroirs, ou bien encore deux grands et deux petits, on peut éclairer une échelle de 100 cm.

La fig. 2 donne un exemple de la disposition des miroirs courbes, de la plaque divisée et de la source lumineuse, dans le cas où une échelle large de 1 m, distante de 3m,20 de la lunette, était parfaitement éclairée à l'aide d'une lampe à mèche. La lampe est suspendue à 54,3 cm. du miroir et à 30 cm. de l'échelle. On a représenté le parcours de quelques rayons. Pour permettre la comparaison on a tracé un arc d'ellipse, ayant la source lumineuse et le miroir galvanométrique comme foyers. La mèche est large de 3,5 cm.; quant à la hauteur de la surface lumineuse elle est de 1,5 à 2 cm.

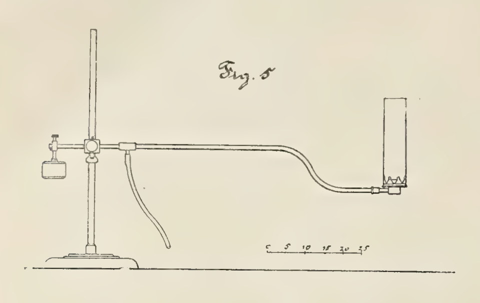


3. Passons maintenant à l'examen de quelques détails, et bornons nous à considérer le cas où la lecture se fait sur une échelle horizontale [1]).

Il est avantageux de placer la source lumineuse au-dessus de l'échelle, de peur que certaines parties n'en soient cachées, ou que l'image n'en soit rendue indistincte par l'ascension de courants d'air chaud. Le trajet des rayons sera donc celui représenté dans la fig. 3. Les miroirs courbes devront pencher quelque peu en avant, ce qui peut être obtenu à l'aide

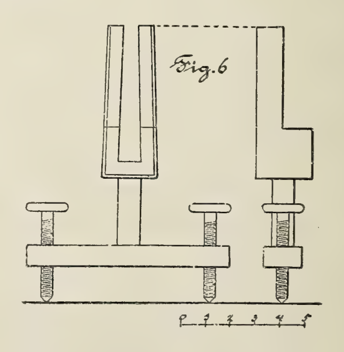
[1]) Cette méthode s'applique aussi à la lecture d'échelles verticales, et à tous les cas où des échelles divisées doivent être uniformément éclairées.

de petits supports à vis calantes sur lesquels les miroirs sont fixés entre des morceau de liège, comme le représente la fig. 4. La disposition de la fig. 4*a* sert dans le cas où un seul support porte le miroir, celle de la fig. 4*b* dans le cas où le miroir est porté par deux supports.



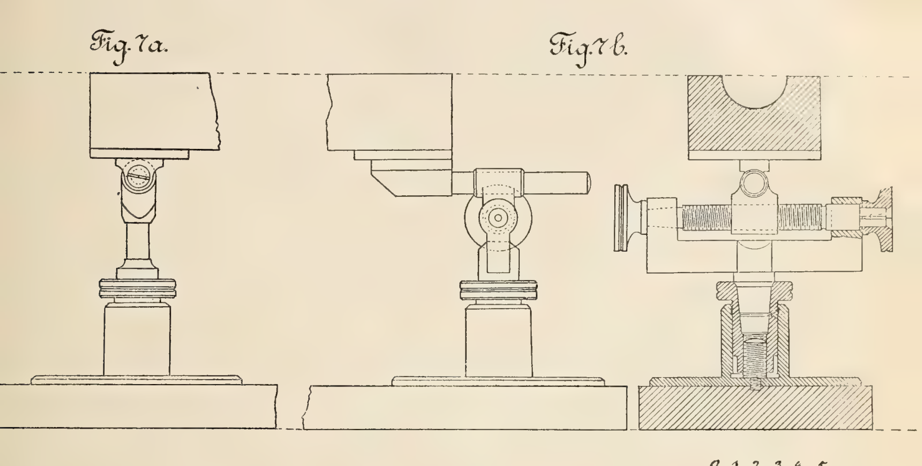
Les distances verticales entre la lunette, l'échelle, le miroir d'éclairage et la source lumineuse (fig. 3) doivent être aussi petites que possible. Afin que des images supplémentaires ne viennent pas nuire à l'uniformité de l'éclairage du fond, il est bon de ne pas trop rapprocher les miroirs de l'échelle. D'un côté il n'est pas recommandable de se servir de portions courbes de grande ouverture, vu leur prix élevé, l'inclinaison qu'on doit leur donner, et la forme elliptique que leur ensemble doit prendre. D'un autre côté il est cependant avantageux de se servir d'un nombre de pièces aussi restreint que possible; car tout passage d'une portion à une autre nuit à l'uniformité de l'éclairage du fond.

4. Si l'on n'a pas à craindre la chaleur rayonnante, on peut parfaitement se servir d'une lampe d'Argand. On modifie cette lampe en lui donnant un bras dépassant la disposition pour la lecture (fig. 5) et faisant en sorte que la partie éclairante de la flamme s'élève aussi peu que possible au-dessus de l'échelle. La table d'observation est fixée tout près de l'observateur.



Dans le cas où la quantité de chaleur émise par les sources lumineuses n'est pas indifférente, l'avantage tout particulier de cette disposition est évident. On peut en effet, par cette méthode, réduire l'émission inévitable de chaleur à un minimum, parce qu'on peut réduire tout le système éclairant à une seule surface de petites dimensions. Une faible émission peut être très importante, par exemple pour des observations magnétiques

dans des caves où l'on désire conserver une température constante. A Leyde, on emploie comme source à faible émission calorifique une lampe à huile, à large mèche et large réservoir (fig. 1). On n'a pas encore



jusqu'ici éprouvé la nécessité de s'affranchir même de cette faible quantité de chaleur [1]). M. HAGA, de Groningue, a eu la bienveillance de me communiquer qu'il applique la méthode que je viens de décrire en employant une petite lampe électrique comme source lumineuse; et que même pour des mesures galvanométriques précises cet éclairage est sans inconvénients.

5. A Leyde nous nous servons, pour l'installation des lunettes, de supports consistant en une boîte en bois reposant sur deux pieds en cuivre (fig. 7). Le pied antérieur (fig. 7*a*) permet des mouvements dans un sens vertical, autour d'un axe vertical, et autour d'une charnière à axe horizontal. Cette charnière, soigneusement confectionnée, est fixée en avant de la boîte. Cette dernière se termine en arrière par une pièce en cuivre, reposant sur le deuxième pied, mobile autour d'un axe horizontal et d'un axe vertical, et pouvant être déplacée en sens horizontal et vertical au moyen de vis micrométriques.

---

[1]) Jusqu'à présent il n'a pas non plus été nécessaire de voir quels avantages présenteraient des miroirs d'une autre courbure, combinée avec une autre position et une autre largeur de la source lumineuse, d'après les considérations du § 2 Dans tous les cas rencontrés les moyens ordinaires suffisaient.

A l'aide de pareils supports l'installation pour la lecture est facile à faire. La plaque divisée est portée par deux supports à ressort, tapissés de liège, et sur vis calantes (fig. 6). Les supports de la plaque divisée et ceux des miroirs reposent sur des pièces de bois appropriées (fig. 2), fixées avec le support de la lunette sur une solide table de marbre. Ces pièces de bois sont encore munies chacune d'une petite boîte dans laquelle est placée un support de l'échelle dont la chûte est ainsi rendue impossible. Des vis permettent de déplacer le fond de ces boîtes en avant ou en arrière. En agissant sur ces vis et sur les vis calantes on met l'échelle au point.

La table de marbre (fig. 1) repose sur un socle de pierre fixé temporairement par du plâtre à un des piliers de la salle où se fait l'expérience (salle magnétique).

Lu à l'Académie d'Amsterdam le 18 avril 1896.

DE L'ÉQUILIBRE DANS LES SYSTÈMES DE TROIS CONSTITUANTS, AVEC DEUX PHASES LIQUIDES POSSIBLES

I. Partie théorique.

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

A. Introduction.

Nos connaissances relatives à l'équilibre de trois constituants, avec formation d'une phase liquide unique, ont dans ces dernières années fait de grands progrès. On a déjà étudié de nombreux équilibres d'une manière plus ou moins complète, et quelque nombreux que puissent être les cas encore à approfondir, nous sommes néanmoins en mesure de tracer dans ses grandes lignes un tableau des phénomènes que l'on peut observer ou prévoir dans cet ordre de faits.

Nous nommerons isothermes de dissolution de l'équilibre les lieux géométriques des points donnant en représentation graphique les compositions de toutes les solutions, qui à une température donnée peuvent être en équilibre soit complet soit incomplet avec d'autres phases liquides, solides ou gazeuses. Dans tous les cas précédemment étudiés, ces isothermes ont une configuration très simple; et alors même que l'apparition de phases binaires ou ternaires, comme p. ex. dans le système $Fe_2\,Cl_6$, HCl et H_2O, vient les compliquer [1]), il y a moyen de les figurer comme composées de formes fondamentales simples, notamment de courbes qui enveloppent les points représentant la composition des phases solides.

Quant aux isothermes et équilibres de trois corps, nous n'en savons encore que fort peu de chose. Il reste encore à explorer un domaine

---

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom et F. A. H. Schreinemakers, *Arch. Néerl.* T. XXIV, p. 95—161.

très étendu et complètement ignoré, celui des équilibres dans lesquels coexistent deux phases liquides ou davantage en même temps que des phases d'autre nature.

Nous ne disposons jusqu'ici que de quelques recherches expérimentales isolées, incapables de donner une idée générale des phénomènes que l'on peut attendre. C'est pourquoi ce premier mémoire se propose de tracer un tableau sommaire des isothermes et des équilibres dans les systèmes comprenant deux phases liquides.

B. Equilibre entre deux phases liquides.

Les solutions, dans la composition desquelles entrent les constituants *A*, *B* et *C*, se représentent ordinairement par un point dans l'intérieur d'un triangle équilatéral *ABC* [1]), que l'on suppose compris dans un même plan horizontal.

Les valeurs du potentiel thermodynamique, à température et sous pression constantes, sont données pour une phase quelconque par la longueur d'une perpendiculaire, élevée au point correspondant du plan horizontal.

Les points terminaux de ces lignes sont compris dans la „surface potentielle".

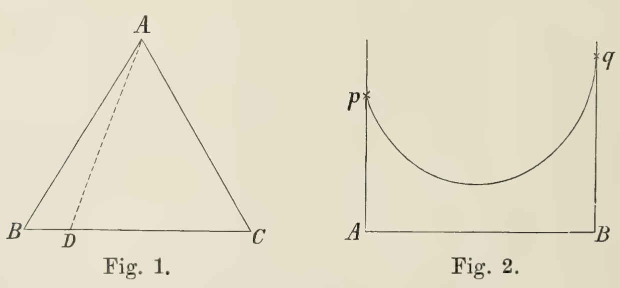


Fig. 1. Fig. 2.

Considérons à présent les courbes d'intersection de cette surface avec des plan verticaux, p. ex. avec ceux que l'on mène par les droites *AB*, *AC*, *BC*, *AD*, etc., et nommons, pour abréger, ces courbes „courbes d'intersection suivant *AB*, *AC*, etc."

---

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom. *Arch. Néerl.*, T. XXVIII, pp. 78 ssv.; T. XXIX, pp. 69 ssv.

Nous supposerons qu'avec les constituants A et B seuls il n'y a pas séparation de la solution en deux couches de liquide; et que la même chose s'applique, soit à A et C, soit à B et C.

Les courbes d'intersection suivant AB, AC et BC sont donc, en vertu de l'hypothèse précédente, convexes vers le bas et ont une forme semblable à celle donnée pour la courbe d'intersection suivant AB dans la fig. 2. Cette courbe se termine en p et q, où elle touche les droites Ap et Bq [1]). La même chose a lieu pour d'autres courbes d'intersection, p. ex. suivant AD; car la „surface potentielle" touche les plans verticaux passant par AB, BC et AC [2]).

Faisons maintenant tourner, dans la fig. 1, la droite AD et par suite le plan vertical passant par cette droite, de AB vers AC; alors les courbes d'intersection diverses auront des formes différentes.

Si la surface potentielle est partout convexe vers le bas, toutes les courbes d'intersection auront une même forme, telle que la représente la fig. 2, et jamais deux phases liquides ne seront possibles l'une à côté de l'autre. Mais si la surface présente un „pli", quelques courbes d'intersection pourront avoir une forme semblable à celle représentée fig. 3. Une pareille courbe offre la particularité d'être concave vers le bas sur une partie de son trajet.

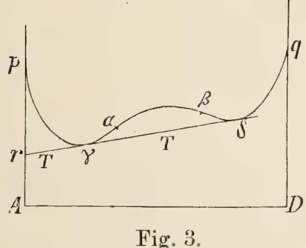


Fig. 3.

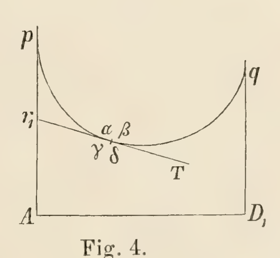


Fig. 4.

Admettons encore, pour la simplicité, qu'il n'y ait qu'une seule portion concave. Il y aura donc deux points d'inflexion α et β, sur la limite de cette portion concave et des deux portions convexes de la courbe. Il y a moyen de mener une double tangente TT, qui touche la courbe aux points γ et δ, et se trouve constamment au-dessous de cette courbe.

On peut se figurer que la courbe de la fig. 3 passe, en changeant de

[1]) A. C. van Rijn van Alkemade, *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 11. p. 293.
[2]) A. C. van Rijn van Alkemade, *ibid.* p. 308.

forme d'une manière continue, à une courbe partout convexe comme celle de la fig. 2.

Ceci peut s'accomplir de telle manière que la portion concave devienne de plus en plus petite et finisse par disparaître. En ce moment les deux points d'inflexion α et β coïncident: c'est le point d'inflexion double. De même les deux points de contact γ et δ viennent coïncider en ce point, et la tangente qui y passe est la position limite de la double tangente.

Une forme de transition de cette nature est représentée fig. 4: TT est la position limite de la double tangente, et le point de contact a pris naissance par la coïncidence des quatre points α, β, γ et δ.

Faisons maintenant tourner, dans la fig. 1, la droite AD et par suite le plan vertical qui la contient, de AB vers AC. Au début et à la fin les courbes d'intersection seront tout à faite convexes, comme dans la fig. 2; mais dans l'intervalle il y aura, sur une certaine étendue, des courbes d'intersection avec une portion concave, comme dans la fig. 3.

Nous admettons à présent qu'au cours de la rotation du plan vertical de AB vers AC il n'y ait qu'une seule fois transformation de la première forme en la deuxième et qu'une seule fois aussi transformation de la deuxième en la première. Nous considérons maintenant le lieu géométrique des projections horizontales des points γ et δ.

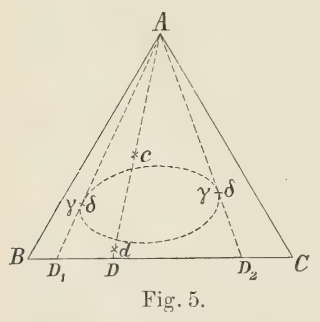


Fig. 5.

La première courbe d'intersection, chez laquelle prennent naissance les points γ et δ, est celle suivant AD_1, fig. 5. La fig. 4, dans laquelle cette courbe est représentée, montre que les points γ et δ coïncident. A mesure que le plan vertical continue son mouvement de rotation, apparaissent des courbes d'intersection avec une portion concave, telles que celle de la fig. 3. Dans ces courbes, les points γ et δ se sont donc séparés. Mais quand le plan tournant vient occuper la position AD_2 (fig. 5), ces deux points coïncident de nouveau pour disparaître à un stade plus avancé. Dans la fig. 5, le lieu géométrique des points γ et δ est représenté par la courbe en pointillé.

Nous avons admis dans ce qui précède que dans la surface potentielle apparaisse un pli. Soient x et y les coordonnées rectangulaires dans le triangle ABC et ζ le potentiel thermodynamique; la courbure.

c'est-à-dire le produit des deux courbures principales en chaque point est donnée par l'expression

$$C=\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\cdot\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}-\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}\right)^2.$$

Quand $C>0$, la surface est convexe vers le bas; si au contraire pour une partie de la surface $C<0$, cette partie formera un pli.

Conformément à notre hypothèse que dans le surface potentielle il y ait un pli, on a donc pour une partie de cette surface $C>0$ et pour l'autre partie $C<0$. Les deux parties sont séparées par une courbe, où $C=0$. C'est ce qu'on apelle la „courbe spinodale''. La présence du pli fait qu'on peut mener à la surface un plan bitangent. Quand on se figure un pareil plan, qui touche donc la surface en deux points, on se représente aisément que, si ce plan roule sur la surface potentielle, les deux points de contact décrivent sur cette surface une courbe, la courbe dite „binodale" ou „connodale", dénomination que l'on conserve aussi pour sa projection horizontale. Les deux points de contact d'un plan bitangent avec le surface potentielle sont nommés „points conjugués''. La courbe binodale est donc le lieu géométrique des points conjugués.

Représentons-nous encore un plan bitangent avec ses deux points conjugués, et faisons rouler ce plan sur la surface. Il y aura une position de ce plan dans laquelle les deux points conjugués coïncident en un même point, le „point de plissement" [1]).

Supposons maintenant que nous ayons un „pli fermé" avec deux „points de plissement" seulement. La courbe binodale aura une forme telle que l'on trouve représentée dans la fig. 6 par la courbe $arr_1\,r_2\,bs_2\,s_1\,s$, et dans laquelle a et b sont les deux points de plissement, r et s deux points conjugués; de même r_1 et s_1, r_2 et s_2.

Fig. 6.

La courbe pointillée fig. 6, comprise dans l'intérieur de la courbe binodale, est la courbe spinodale, qui touche la première aux deux points de plissement. Quant à la

[1]) D. J. Korteweg, *Arch. Néerl.*, T. XXIV, pp. 59 et 259.

position de la surface relativement aux plans tangents en des points extérieurs à la courbe binodale, il importe de remarquer que la surface potentielle se trouve complètement au-dessus de ces plans, et aussi complètement au-dessus des plans tangents.

Supposons une solution, dont la composition soit représentée par un point quelconque dans l'intérieur de la courbe binodale. Comme on s'en aperçoit sans peine d'après ce qui précède, cette solution constitue une phase instable et va se séparer en deux phases liquides. C'est ainsi par exemple qu'une solution quelconque de la droite rs se séparera en deux solutions r et s, puisque le potentiel de ce mélange est plus petit que celui de la solution. De même toutes les autres solutions de l'intérieur de la courbe binodale se scinderont en deux couches liquides, dont la composition est exprimée par des points conjugués de la courbe binodale.

Les points de plissement partagent la courbe binodale en deux portions, savoir $a\,r\,b$ et $a\,s\,b$. A chaque point sur une des portions de la courbe en correspond donc un autre sur la deuxième portion, — ce qui veut donc dire qu'à une phase liquide d'une des deux portions de la courbe spinodale en correspond une autre de composition déterminée. Le point a représente une phase critique, car deux phases liquides coexistantes deviennent identiques en ce point. Il en est de même du point b.

On voit donc qu'à une température et sous une pression déterminées, dans les systèmes de trois constituants, il peut naître toute une série de deux phases liquides coexistantes, exprimées par les points conjugués de la courbe binodale.

Comparons encore la position de la courbe fig. 5, notamment le lieu géométrique des points γ et δ, à la position de la courbe binodale. Je vais montrer que cette dernière enveloppe l'autre.

A cette fin, considérons d'abord le point $(\gamma\delta)$ sur la ligne AD_1 ou AD_2 fig. 5, dont la courbe d'intersection est donnée fig. 4.

Prenons la tangente TT à l'axe des x et la normale à l'axe des z; alors

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = 0,$$

puisque ce point est un point d'inflexion double.

Or en général $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$ n'est pas nul; de sorte que la valeur de

$$C = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)^2,$$

pour ce point, devient négative.

Ce dernier est donc enveloppé par la courbe spinodale et par suite aussi par la courbe binodale.

C'est ce qui se laisse également démontrer, par une considération très simple, pour les autres points γ et δ. Admettons que la droite AD, fig. 5, coupe aux points c et d la courbe binodale. Nous obtenons, dans le plan vertical mené par AD, une figure telle que la fig. 7. Dans ce schéma, c' et d' sont les points de la courbe binodale, dont c et d sont les projections. Nous verrons à présent le plan tangent au point c' rencontrer la surface en un deuxième point encore de la courbe binodale; mais ce point ne coïncidera pas en général avec d'. Le point d' est donc situé au-dessus du plan tangent en c' et par suite au-dessus de l'intersection $c'e$ de ce plan avec le plan vertical. Pour la même raison le point c' sera situé au-dessus de la droite $d'f$, tangente en d' à la courbe; et l'on voit maintenant sans peine que la double tangente avec les points de contact γ et δ doit avoir une position telle que l'on voit dans la figure.

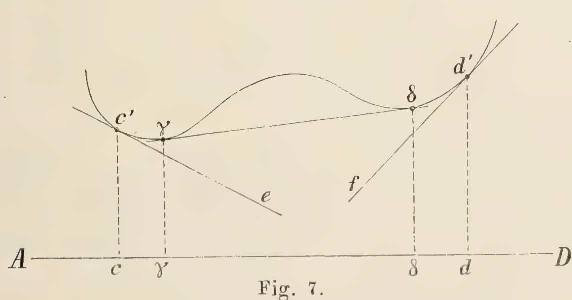


Fig. 7.

Le lieu géométrique des points γ et δ sera donc compris dans l'intérieur de la courbe binodale.

Nous nommerons dans la suite ce lieu géométrique la courbe ($\gamma\delta$).

La courbe binodale enveloppe donc la courbe ($\gamma\delta$). Il peut cependant arriver que ces courbes se touchent en deux points, situés avec A dans une seule et même direction. Ceci se réalise quand les points c' et d' fig. 7 sont précisément des points conjugués de la courbe binodale, c'est-

à-dire quand le plan tangent en c' rencontre également la surface en d'. Dans ce cas la droite $c'd'$ vient coïncider avec la double tangente; c' coïncide avec γ et d' avec δ.

Or, tandis que la courbe binodale enveloppe tout aussi bien la courbe spinodale que la courbe $\gamma\delta$, ces deux dernières courbes peuvent parfaitement se couper. Pour bien se convaincre de cette dernière proposition, il suffit d'observer que, dans certains cas, une portion de la courbe $\gamma\delta$ se trouve située dans l'intérieur, et l'autre portion à l'extérieur de la courbe spinodale. Un exemple du premier cas nous est fourni par les deux points $(\gamma\delta)$ fig. 5; un exemple du deuxième par les points γ et δ, du moment qu'ils coïncident avec c' et d' (fig. 7), c'est-à-dire du moment qu'ils appartiennent à la courbe binodale. Il est d'ailleurs à peine nécessaire de faire ressortir que la courbe $(\gamma\delta)$ peut encore dépasser la courbe spinodale, sans qu'il y avait contact avec la courbe binodale.

C. Equilibre avec une phase solide.

Nous avons traité, dans les paragraphes précédents, de la possibilité que deux phases liquides coexistent. Nous allons considérer à présent l'équilibre des phases liquides, composées de A, B et C, avec une phase solide; et nous choisissons le cas le plus simple, celui où la phase solide est un des constituants, p. ex. A.

Représentons-nous sur une verticale au point A un point P tel que AP soit égal au potentiel thermodynamique de la phase solide A. Au-dessous de la température de fusion de cette phase solide, le point P sera toujours situé au-dessous de la surface potentielle. C'est ce cas que nous considérerons d'abord.

Les phases liquides, susceptibles de se trouver en équilibre avec la phase solide A, sont représentées par les projections horizontales des points de contacte du cône, qui a son sommet en P et est tangent à la surface potentielle. Jusqu'à quel point ces solutions peuvent-elles être instables? C'est ce que nous considérerons plus bas.

Ce cône s'obtient quand on fait tourner (fig. 5) la droite AD et par suite le plan vertical correspondant de AB vers AC, et que l'on mène, du point P, une tangente à chacune des courbes d'intersection. Aussi

longtemps que cette courbe a la forme de la fig. 2, une seule tangente est possible; mais si elle a une forme semblable à la fig. 3 plusieurs tangentes peuvent exister.

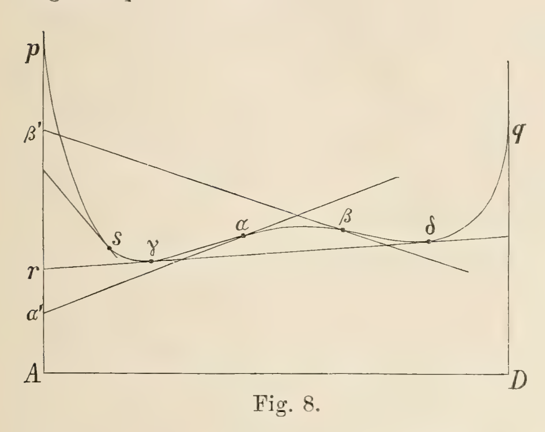


Fig. 8.

Considérons p. ex. la fig. 8, dans laquelle α et β représentent les deux points d'inflexions. Par ces points passent les tangentes qui coupent la droite Ap aux points α' et β'. β' est toujours situé au-dessus de α'.

On déduit sans peine de cette figure que de chaque point entre p et β' il n'y a moyen de mener qu'une tangente unique, tandis que des points de la portion $\beta'\alpha'$ on peut en mener trois, et de nouveau une seule des points inférieurs à α'.

Ceci peut s'interpréter comme suit: On mène une tangente en un point quelconque de la courbe, et l'on considère le point d'intersection de cette tangente avec la droite Ap. A mesure que le point de contact se déplace le long de la courbe de p vers a, le point où la tangente coupe Ap descendra de p jusque α', pour remonter de α' vers β' quand le point de contact se déplace le long de la portion concave de la courbe de α vers β.

Si le point de tangence se déplace davantage le long de la portion concave de β vers q, le point où la tangente coupe Ap descendra continuellement à partir de β'.

Il passe donc par chaque point de la longueur $\alpha'\beta'$ trois tangentes, et une seule par tout point supérieur à β' ou inférieur à α'.

Nommons tangente de première espèce toute tangente à la portion $p\alpha$ de la courbe, tangente de deuxième espèce toute tangente à la portion $\alpha\beta$, et tangente de troisième espèce toute tangente à la portion βq, nous conclurons:

De chaque point au-dessus de β', on ne peut mener qu'une tangente unique, et de première espèce; par chaque point entre α' et β' passent trois tangentes respectivement de première, deuxième et troisième espèce;

enfin de chaque point au-dessous de α' on ne peut mener qu'une seule tangente de troisième espèce.

Il résulte de la fig. 8 que parmi les tangentes menées par un point déterminé de Ap — quand il y en a plusieurs — les tangentes de deuxième espèce sont toujours situées au-dessus de celles de première et troisième espèces. Si l'on compare ces deux dernières entre elles, on voit que c'est tantôt l'une et tantôt l'autre qui occupent la position la plus élevée. Pour les points supérieurs à r (fig. 8), auxquels la double tangente $\gamma\delta$ coupe la droite Ap, la tangente de troisième espèce est située plus haut que celle de première espèce.

Nommons ensuite respectivement points de contact de première, deuxième et troisième espèce les points de contact des tangentes d'ordre correspondant. Comparant alors leurs projections horizontales, nous rencontrerons, partant de A (fig. 8), successivement les projections des points de contact de première, deuxième et troisième espèce. Si l'on mène les trois tangentes d'un point situé au-dessus de r, les points de contact de deuxième et troisième espèce seront situés entre les points γ et δ (fig. 8), et par suite aussi à l'intérieur de la courbe binodale.

Les solutions correspondant à ces points de tangence sont donc des solutions instables relativement aux solutions de la courbe binodale. Le point de contact de première espèce sera toutefois situé entre p et γ, et celui-ci seul pourra donc représenter une solution stable.

Quand d'autre part on mène les trois tangentes d'un point situé au-dessous de r, les points de contact de première et de deuxième espèce seront situés dans l'intérieur de la courbe binodale et ne représenteront donc que des solutions instables.

Il faut remarquer du reste que dans ce cas les deux points de contact sont situés au-dessus de la tangente de troisième espèce, et sont donc encore instables eux aussi relativement à la solution correspondant à ce point de contact de troisième espèce.

Si nous voulons donc nous borner aux solutions stables, nous n'avons qu'à considérer pour les points supérieurs à r la tangente de première espèce, et pour ceux inférieurs à r la tangente de troisième espèce.

Faisons maintenant tourner de AB vers AC la droite AD fig. 5 ; nous obtiendrons d'abord des courbes d'intersection telles que celles de la fig. 2, auxquelles on ne peut mener qu'une seule tangente du point P. Mais quand l'intersection a une forme telle que celle de la fig. 3, on voit apparaître les points α' et β' de la fig. 8, qui se déplacent le long de la

droite Ap, soit en montant soit en descendant, suivant les changements de forme de la courbe. Le point P sera donc situé tantôt au-dessus de β', tantôt entre α' et β', ou au-dessous de α', de manière qu'une seule tangente de première espèce, ou trois tangentes de première, deuxième et troisième espèce, ou une seule tangente de troisième espèce sont possibles.

Si par exemple le point P est situé au début sur la longueur $p\beta'$, une seule tangente de première espèce est possible. Mais si, le plan vertical AD tournant davantage, β' se déplace vers le haut, il apparaîtra au moment où β' coincide avec P, une nouvelle tangente $\beta'\beta$, qu'il faudra considérer comme double. En effet, quand β' remonte encore plus haut, elle se sépare en deux tangentes, l'une de deuxième, l'autre de troisième espèce.

Faisons remonter à présent aussi le point α', jusqu'à ce qu'il vienne coïncider avec P. Il y a alors de nouveau deux tangentes qui coïncident; ce sont actuellement une tangente de première et une de deuxième espèce. Quand α' se déplace encore plus vers le haut, elles finissent par disparaître.

Supposons à présent menées, par le point P, les tangentes de toutes les courbes d'intersection. Nous obtiendrons le cône cherché, tangent à la surface potentielle. La courbe de contact est le lieu géométrique des points de contact successivement obtenus, et leur projection horizontale représente les phases liquides, susceptibles de se trouver en équilibre avec le constituant A, à condition toutefois que ces solutions ne soient pas instables. Les points de contact de deuxième espèce, ainsi qu'il a déjà été dit plus haut, représenteront toujours des solutions instables. Tantôt l'un, tantôt l'autre des points de tangence de première et de troisième espèce représenteront une solution instable. Il faudra encore examiner jusqu'à quel point l'apparition du pli dans la surface potentielle influe sur la stabilité des solutions. Je me bornerai provisoirement aux phases stables, de telle manière que les résultats peuvent être obtenus très simplement. La description des phases instables réclame une étude plus minutieuse du cône tangent, que je réserve pour la suite de ce travail.

Le lecteur me permettra cependant de communiquer ici certains résultats de ce travail, sans toutefois en fournir ici la démonstration.

On voit par ce qui précède que le cône tangent peut se composer de trois feuillets superposés. Nous nommerons pour simplifier cône de

première espèce un cône composé des tangentes de première espèce; et nous donnerons des dénominations correspondantes aux autres cônes.

Comme je le démontrerai plus tard on peut poser:

1. Le cône de deuxième espèce est toujours convexe vers le bas.

2. Les cônes de première et troisième espèce sont convexes vers le bas, quand leurs points de contact sont situés hors de la courbe spinodale; mais si ces points sont compris dans la courbe, les cônes en question sont concaves vers le bas.

3. Les cônes de première et troisième espèce se coupent; les cônes de première et deuxième ou de troisième et deuxième espèce ne se couperont pas, mais se touchent.

4. La projection horizontale de la courbe de contact ne montre nulle part de changement brusque de direction, même aux endroits où la portion de courbe de deuxième espèce passe aux portions de première et troisième espèce. Elle a en ces endroits, comme tangente, une droite qui passe par A.

Je ne m'occuperai ci-dessous que des phases stables, et je ne considérerai donc des cônes tangents que les portions correspondant à ces phases stables. Pour embrasser d'un coup d'œil les formes diverses que peut prendre le cône tangent, nous comparerons la position de P avec celle du point r de la fig. 8. Quand dans la fig. 5 nous faisons tourner de AB vers AC la droite AD, et par suite le plan vertical mené par cette droite, nous obtiendrons d'abord des courbes d'intersection auxquelles on ne peut mener de double tangente. Mais si le plan tournant a pris la position AD_1, la courbe d'intersection prend une forme telle que celle de la fig. 4, et les points γ et δ prennent naissance. Ces points toutefois coïncident encore pour le moment, et la double tangente coupe la droite AP en r_1. A mesure que AD tourne davantage, les points γ et δ se séparent de nouveau, et r se déplace, dans la fig. 8, le long de la droite AP, soit en montant soit en descendant. Finalement, quand AD est venu en AD_2 fig. 5, et quand les points γ et δ coïncident de nouveau, r prend une position limite, pour disparaître quand AD tourne encore davantage.

Nous pouvons à présent distinguer les cas suivants:

Quand le plan vertical tourne de AB vers AC.

1er cas. Le point r (fig. 8) est toujours situé au-dessous de P;

2e cas. r est toujours situé au-dessus de P;

3e cas. r est situé au début au-dessous de P, plus tard au-dessus, ou bien l'inverse;

4e cas. Le point r se trouve au début au-dessous de P, s'élève ensuite au-dessus, pour redescendre ensuite au-dessous de P;

5e cas. Le point r est situé au début au-dessus de P, descend ensuite au-dessous et remonte plus tard au-dessus de P.

a. Dans le premier cas nous n'avons affaire, quand il s'agit d'intersections qui permettent trois tangentes, qu'aux tangentes de première espèce. Nous pouvons donc parfaitement nommer tangente de première espèce la tangente unique, possible pour les autres courbes d'intersection.

Pour nous faire une idée du cône de première espèce qui prend ainsi naissance, nous pouvons considérer l'intersection de ce cône avec le plan vertical BC, un moyen que nous pouvons appliquer aussi dans les autres cas. Nous obtenons une figure semblable à la fig. 9. Comme nous

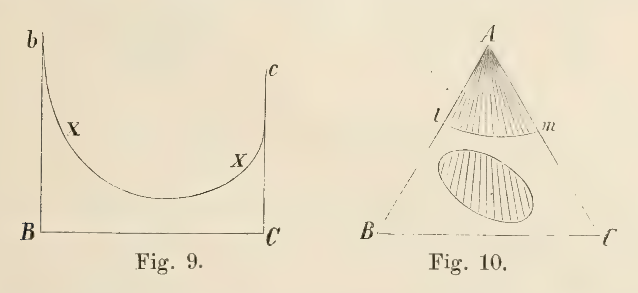


Fig. 9. Fig. 10.

l'avons déjà dit plus haut, le plan vertical suivant la droite AB (fig. 5) est tangent à la surface potentielle, et par suite aussi au cône, de manière que sa courbe d'intersection doit également rencontrer Bb et Cc. La projection horizontale de la courbe, suivant laquelle le cône est tangent à la surface potentielle, est représentée dans la fig. 10 par lm; la courbe fermée, situé en dehors de Alm, représentera par exemple la courbe binodale. Nous obtenons donc les équilibres suivants: 1e entre la phase solide A et les solutions de la courbe lm; 2e entre deux phases liquides de la courbe binodale. Les solutions situées à l'intérieur de Alm sont instables et se dédoublent en A solide et en solutions de la courbe lm. Les solutions dans l'intérieur de $BlmC$ sont non-saturées; celles à l'intérieur de la courbe binodale se séparent en deux couches, et les autres restent homogènes.

Le cône de première espèce et en même temps sa courbe d'intersection avec le plan vertical *BC* peuvent cependant avoir une tout autre forme que dans la fig. 9. Il faut songer en effet que le point γ (fig. 8) peut être situé tout aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de la courbe spinodale. Soit *s* un point de cette courbe; il se pourra que le point de contact d'une tangente de première espèce coïncide avec le point *s*; cela veut dire en d'autres termes que le point de contact de première espèce, en se mouvant sur la surface, pénètre dans l'intérieur de la courbe spinodale. Comme nous l'avons déjà dit plus haut, quand cela a eu lieu, le cône tournera sa face concave vers le bas, et sa section avec le plan vertical *BC* aura une forme telle que la fig. 11.

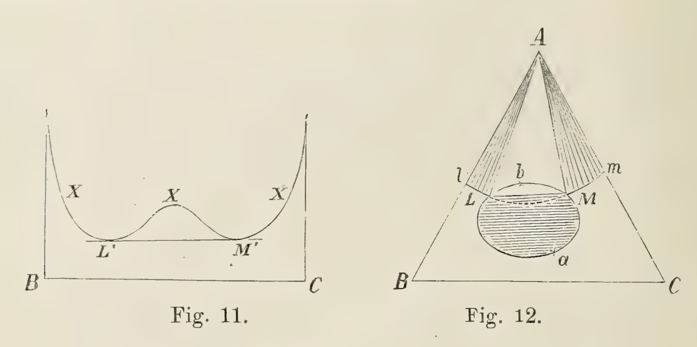


Fig. 11. Fig. 12.

On peut mener à cette courbe d'intersection une double tangente, à laquelle correspond un plan bitangent *PL'M'* au cône. Ce plan rencontrera la surface potentielle en deux points conjugués, que nous appellerons *L''* et *M''*, et qui forment avec le point *P* un triangle *PL''M''*, situé dans le plan de contact.

Projetons à présent sur le plan horizontal la courbe, suivant laquelle le cône touche la surface, le triangle *PL''M''* et la courbe binodale. Nous obtenons la fig. 12, dans laquelle *lLMm* représente la projection de la courbe de contact, *ALM* la projection du triangle *PL''M''* et *LbMa* la projection de la courbe binodale. Les portions instables sont pointillées dans la figure. Les solutions instables possibles, données par les cônes de première et de deuxième espèce, ne sont pas représentées dans la figure.

Des deux points de plissement *a* et *b*, l'un, le point *b*, représente une phase instable.

L'inspection de la fig. 12 montre qu'elle correspond réellement à l'hy-

pothèse, que la courbe de contact du cône est située en partie dans l'intérieur de la courbe spinodale.

Représentons-nous en effet la çourbe spinodale; nous verrons que celle-ci est entièrement comprise dans la courbe binodale; et comme elle rencontre cette dernière courbe aux points de plissement a et b il faut que $lLMm$ la coupe en deux points.

La fig. 12 nous donne donc les équilibres suivants: 1° la phase solide A et les solutions de la courbe lL et Mm; 2° deux phases liquides de la courbe binodale; 3° la phase solide A et les deux phases liquides L et M. Il y a donc dans l'isotherme de la fig. 12 un équilibre qui ne se rencontre pas dans la fig. 10, savoir deux phases liquides en présence d'un constituant solide.

Les solutions dans l'intérieur de AlL et AMm sont instables et se dédoublent en A solide et solutions de la courbe lL et Mm; des solutions de l'intérieur du triangle ALM se dédoublent en A solide, et les deux solutions L et M; enfin des solutions dans l'intérieur de $LMaL$ se séparent en deux couches, dont la composition est exprimée par des points de la courbe binodale.

b. Dans le deuxième cas les intersections qui permettent trois tangentes ne nous fournissent que des tangentes de troisième espèce. L'uni-

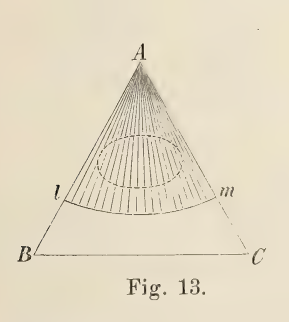


Fig. 13.

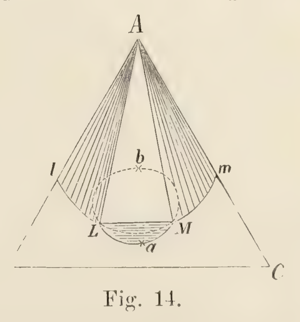


Fig. 14.

que tangente possible dans les autres courbes d'intersection sera donc nommée de troisième espèce.

Ce cône peut pour les mêmes raisons que dans le cas précédent, être convexe vers le bas sur toute son étendue, ou bien il peut être partiellement concave vers le bas. Son intersection avec le plan vertical (BC) nous donne donc une des courbes des figs. 9 et 11.

Commençons par considérer le premier cas, et projetons la courbe de

contact sur le plan *ABC*; nous obtiendrons la fig. 13, dans laquelle, en vertu de notre hypothèse, la courbe binodale est complètement enveloppée par *Alm* et ne représente donc que des phases instables. Il y a donc seulement équilibre entre *A* solide et des solutions de la courbe *lm*. Par suite, il n'y aura jamais stratification, à moins que ce ne fut à l'état instable. Sitôt que ce dernier état est rompu, les deux couches s'effacent, avec dépôt de *A* solide et formation d'une solution de la courbe *lm*.

Dans le deuxième cas, la courbe d'intersection du cône avec le plan vertical *BC* a la forme représentée fig. 11, et nous obtenons pour la projection une isotherme telle que la fig. 14, dont la forme correspond aussi à celle de la fig. 12.

c. Dans le troisième cas, à mesure que le plan vertical *AD* (fig. 5) tourne de *AB* vers *AC*, le point *r*, situé au début au-dessous de *P*, passe plus tard au-dessus. Aussi longtemps que *r* est situé au-dessous de *P*, la tangente de première espèce occupe la position la plus inféri-

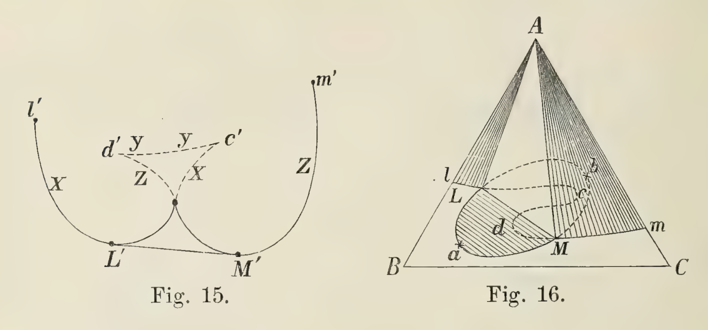


Fig. 15. Fig. 16.

eure, et les phases stables sont exprimées par le cône tangent de première espèce. Mais quand *r* est situé plus haut que *P*, la tangente de troisième espèce est située au-dessous des deux autres, et les phases stables sont exprimées par le cône de troisième espèce.

Dans la fig. 15 est représentée la coupe de ce cône avec le plan vertical *BC*; *XX* est la courbe d'intersection avec le cône de première, *ZZ* avec celui de troisième espèce. Pour pouvoir donner une représentation de la forme du cône d'intersection complet, j'ai dessiné dans la fig. 15 l'intersection tout entière, mais en y dessinant en pointillé les portions situées dans un plan supérieur. *YY* représente l'intersection du cône de deuxième espèce avec le plan vertical.

Il est facile de voir que dans la fig. 15 on peut mener une double tangente, qui rencontre les courbes XX et ZZ aux points L' et M'. On peut donc également mener au cône un plan bitangent $PL'M$, qui doit rencontrer la surface potentielle en deux points conjugués de la courbe binodale L'' et M''. Projetons de nouveau le tout sur le plan horizontal; nous obtenons la fig. 16, dans laquelle les phases instables sont représentées par des courbes pointillées. ALM est la projection du triangle dans le plan bitangent; $LaMb$ la courbe binodale. La projection de la courbe de contact *tout entière* est indiquée par la courbe $lLcd$ Mm, qui, comme nous l'avons déjà dit antérieurement, ne montre nulle part d'inflexion brusque.

On s'assure aisément que les trois portions doivent avoir réellement la position indiquée dans la figure. Il suffit de mener par A une droite qui coupe ces trois portions. En effet, il faut alors que, comme nous l'avons déjà vu, partant de A, nous rencontrions successivement sur cette droite les projections d'un point de contact de première, d'un point de seconde et finalement d'un point de troisième espèce.

Seules les portions lL et Mm de la courbe de contact représentent des solutions stables. Un coup d'œil sur la fig. 15 montre en effet que seules les portions $l'L'$ et $M'm'$ du cône peuvent représenter des solutions stables, puisque les autres portions sont situées, soit au-dessus de ces premières portions, soit au-dessus du plan bitangent.

L'isotherme de la fig. 16 donne donc des équilibres suivants:

1. A solide en équilibre avec des solutions de la courbe Ll ou Mm;
2. deux phases liquides de la courbe binodale;
3. A solide et les deux phases liquides L et M.

Comparons entre elles les isothermes des figs. 12 et 16. Nous voyons que non seulement elles offrent l'une et l'autre des équilibres analogues, mais que les diverses portions stables des isothermes se raccordent d'une manière analogue. Toutefois il y a un grand point de différence entre elles, pour ce qui concerne les parties instables. Dans la fig. 12 il n'y a, sur chacune des droites menées par A, qu'un seul point d'intersection avec la courbe lm. Dans la fig. 16 au contraire, parmi les droites menées par A, il y en a qui présentent trois points d'intersection. Si donc, dans la détermination expérimentale d'une isotherme, on n'a appris à connaître que les équilibres stables (ce qui est ordinairement seul possible), il sera souvent difficile de dire auquel des deux cas on a affaire.

Nous avons admis que r était situé au début au-dessous, et plus tard

au-dessus de P; l'hypothèse contraire, suivant laquelle r serait situé au début au-dessus et plus tard au-dessous de P, nous ramène également à la fig. 16; toutefois avec cette différence que lL est à présent courbe de contact de troisième, et Mm courbe de contact de première espèce.

d. Dans le quatrième cas, lors de la rotation du plan vertical AD (fig. 5), le point r est situé d'abord au-dessous de P, s'élève ensuite au-dessus, pour redescendre au-dessous à mesure que le plan vertical tourne davantage.

Nous n'avons donc, au début de la rotation, jusqu'au moment où r coïncide avec P, que la tangente de première espèce. Aussi longtemps que r est plus haut que P, les solutions stables sont déterminées par la tangente de troisième espèce; finalement on a de nouveau affaire aux tangentes de première espèce, quand r est redescendu au-dessous de P.

L'intersection de ce cône avec le plan vertical BC est indiquée fig. 17; XX et $X'X'$ sont ici des courbes de première espèce, tandis que ZZ est la courbe de troisième espèce; la transition se fait aux points c' et d'.

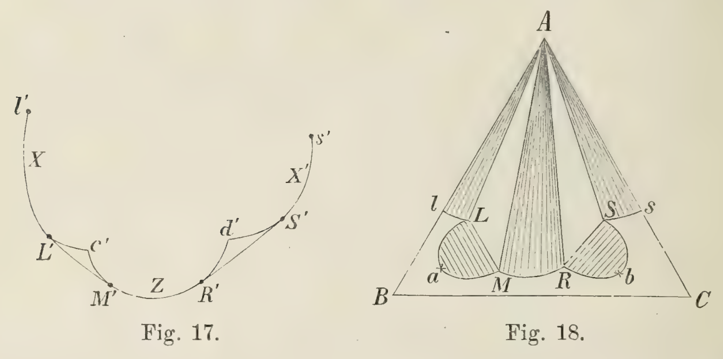


Fig. 17. Fig. 18.

Comme nous pouvons à présent mener deux doubles tangentes $L'M'$ et $R'S'$, il y a deux plans de double contact. Le premier touche la surface potentielle en deux points conjugués L'' et M'' de la courbe binodale; le deuxième la touche aux deux points conjugués R'' et S''. Les portions $L'c'$, $c'M'$, $R'd'$ et $d'S'$ du cône peuvent être négligées, parce qu'elles sont situées au-dessus des deux plans bitangents. Projetons à présent le tout sur le plan horizontal; nous obtenons la fig. 18, où lL et Ss représentent des portions de la courbe de contact de première et MR une portion de la courbe de contact de troisième espèce.

J'ai à dessein négligé dans cette figure les portions instables, attendu

que ces dernières peuvent être dessinées de deux manières totalement différentes; mais pour considérer ce point de plus près, il faut examiner les autres portions du cône de contact. Ceci n'a pas été fait ici, et nous y reviendrons dans la suite de ce mémoire.

Nous avons à présent, dans la fig. 18, les équilibres suivants:

1. A solide avec des solutions des courbes lL, MR et Ss;

2. deux solutions de la courbe binodale LaM et SbR;

3. A solide en présence des deux solutions L et M ou des deux solutions R et S.

Les solutions situées à l'intérieur de AlL, AMR et ASs sont „sursaturées"; elles se séparent en A solide et en solutions des courbes lL, MR ou Ss.

Des solutions dans l'intérieur des portions LaM et SbR de la courbe binodale se séparent en deux couches, tandis que des solutions de l'intérieur des triangles ALM et ARS se décomposent en A solide et deux phases liquides.

Quand dans l'isotherme de la fig. 16 il y a séparation en couches et formation simultanée de A solide, les couches ont des compositions respectivement exprimées par L et M; mais quand dans l'isotherme de la fig. 18 il y a simultanément stratification et formation de A solide, les couches peuvent avoir, soit les compositions L et M, soit les compositions R et S.

L'intersection du cône peut avoir une autre forme encore que celle représentée fig. 17. Dans cette figure, toutes les courbes sont convexes vers le bas; nous supposons donc que les portions représentées de la courbe de contact sont situées en dehors de la courbe spinodale. Mais il peut aussi en être autrement. Le point c' (fig. 17) est le point d'intersection du plan vertical BC avec une double tangente $r\gamma\delta$ (fig. 8). Or, si γ est externe à la courbe spinodale, le cône de première espèce et par suite aussi la courbe d'intersection l_1 c_1 sont complètement convexes vers le bas. Si toutefois γ est situé dans l'intérieur de la courbe spinodale, $l'c'$ est concave vers le bas sur une certaine longueur. Pour une raison analogue la courbe $d's'$ pourra, à partir de a', tourner d'abord sa portion concave vers le bas et puis sa portion convexe.

On s'aperçoit facilement que dans l'hypothèse précédente, la portion stable de l'isotherme conserve cependant la même forme. Il en est encore ainsi quand on admet un point d'inflexion sur la courbe ZZ entre c' et M' ou R' et d'. En effet, les portions de la courbe d'intersection

situées au-dessus de la double tangente, et par suite les portions du cône situées au-dessus du plan bitangent ne peuvent exprimer que des solutions instables.

Il se peut toutefois que le cône de troisième espèce tourne complètement sa face concave vers le bas. Car si l'on imagine dans la fig. 8 entre δ et q un point de la courbe spinodale, δ, le point de contact de la double tangente $r\gamma\delta$ sera situé à l'intérieur de la courbe spinodale, et le cône de troisième espèce sera donc, dans le voisinage de c' fig. 17, concave vers le bas. Or, dans les courbes d'intersection suivantes, le point p (fig. 8) descend au-dessous de r. Le point de contact de δ se déplace donc vers q, pour revenir plus tard vers δ. Il se peut maintenant que les points de contact soient encore tous restés dans l'intérieur de la courbe spinodale, de manière que le cône de troisième espèce sera complètement concave vers le bas.

On trouve fig. 19 l'intersection de ce cône avec le plan vertical BC; il n'y a ici qu'une double tangente unique, et par conséquent un seul plan $P'L'M$ bitangent à la surface potentielle. Projetons la courbe de contact etc. de ce cône sur le plan horizontal, nous obtiendrons de nouveau, comme on s'en aperçoit sans peine, la fig. 12, toutefois pour les portions stables seules; la figure nouvelle diffère complètement au point de vue des portions instables.

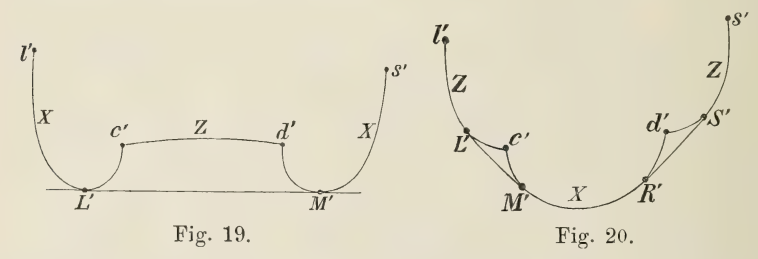


Fig. 19. Fig. 20.

On pourrait encore se demander: n'y a-t-il pas moyen dans la fig. 17, de mener encore une autre double tangente, p. ex. aux courbes $l'\ c'$ et $d's'$, et de mener par conséquent un deuxième plan bitangent au cône? Mais ceci est impossible, ce que je démontrerai quand nous considérerons la forme totale du cône de contact.

e. Le cinquième cas est opposé au quatrième. Quand la rotation du plan vertical AD (fig. 5) commence, nous n'avons à considérer que les tangentes de troisième espèce, puisque r (fig. 8) est toujours situé au-

dessus de P. Mais quand r coïncide pour la première fois avec P, les tangentes de première et troisième espèce coïncident; quand r se déplace davantage vers le bas, les solutions stables sont indiquées par la tangente de première espèce, et plus tard de nouveau par celle de troisième espèce, quand r est remonté au-dessus de P. Le cône se compose donc encore de trois feuillets, au début de première, puis de seconde et finalement de nouveau de troisième espèce, de sorte que son intersection avec le plan vertical BC aura une forme telle que celle de la fig. 20.

A première vue, cette figure est complètement analogue à celle de la fig. 17; il y a cependant une très grande différence entre elles, car dans la fig. 20 c'est la courbe XX, c'est-à-dire une courbe d'intersection de première espèce, qui est située entre les deux courbes de troisième espèce, tandis que dans la fig. 17 c'est la courbe d'intersection de troisième espèce ZZ qui est située entre les deux courbes de première espèce.

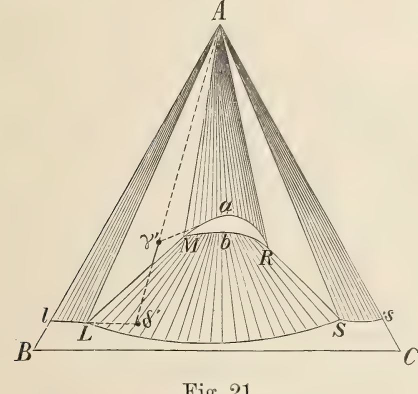


Fig. 21.

La projection horizontale de la courbe de contact etc. est représentée dans la fig. 21, dans laquelle lL et Ss figurent les projections de courbes de contact de troisième espèce, et MaR la projection de la courbe de contact de première espèce. MbR et LS sont les portions stables de la courbe binodale; et L et M sont des points conjugués, puisqu'ils sont situés dans le même plan bitangent; il en est de même de R et S. Les courbes lL, MaR et Ss doivent occuper par rapport l'une à l'autre les positions indiquées dans la figure. Ceci se reconnaît sans peine, quand on projette aussi la génératrice $c'P$ (fig. 20). Cette ligne est en effet la génératrice, suivant laquelle coïncident les tangentes de première et de troisième espèce, et a donc dans la fig. 8 la position $r\gamma\delta$. La projection est représentée fig. 21 par $A\gamma'\delta'$, et comme γ' doit être situé sur la courbe de contact de première et δ' sur celle de troisième espèce, le prolongement de RaM devra passer par γ' et celui de lL par δ'.

Les mêmes remarques relativement aux autres modifications possibles de la fig. 17 et des portions instables de la fig. 18 peuvent être également appliquées aux figs. 20 et 21.

Dans la fig. 21 nous avons à présent les équilibres suivants:

1. *A* solide en équilibre avec des solutions des courbes *lL*, *MaR* ou *Ss*;

2. une solution de la portion *MbR* de la courbe binodale en équilibre avec une solution de la portion *LS*;

3. *A* solide en équilibre avec les deux solutions *L* et *M* ou *R* et *S*.

Des solutions dans l'intérieur de *AlL* ou *AMaR* et *ASs* sont sursaturées, et passent, en déposant *A* à l'état solide, aux solutions des courbes *lL*, ou *MaR* ou *Ss*.

Des solutions dans l'intérieur du triangle *ALM* ou *ARS* se décomposent en deux couches liquides et *A* solide; des solutions dans l'intérieur de *MbRSL* ne donnent que deux couches liquides sans dépôt de *A* solide.

Dans les pages précédentes, j'ai donné un aperçu rapide des cas les plus simples, réalisés quand dans un équilibre déterminé il y a un des constituants sous forme de phase solide, et une solution de trois constituants. Dans les cas considérés la surface potentielle présente un pli fermé et il peut donc y avoir stratification en deux couches.

Mais beaucoup d'autres cas peuvent encore se réaliser, quand nous changeons les conditions supposées dans le raisonnement.

C'est ainsi que dans la fig. 8 nous avons fait coïncider aussi rarement que possible le point *r* avec *P*; nous avons de plus toujours supposé que la courbe binodale est située entièrement dans le triangle *ABC*. Supprimons cette dernière condition ; il prendra naissance beaucoup d'autres isothermes, qui peuvent toutefois être considérées toutes comme des cas particuliers des cas ici considérés, et sur lesquelles je me propose de revenir à propos de quelques exemples spéciaux.

Je montrerai dans des travaux ultérieurs que l'on peut attendre encore beaucoup d'autres cas, quand il n'y a pas une mais plusieurs phases solides; et le nombre des cas possibles augmente encore quand on modifie soit la pression soit la température. En effet, au lieu d'un pli unique dans la surface potentielle, il peut en apparaître plusieurs, qui ou bien sont fermés comme le premier, ou bien s'étendent jusqu'aux limites *ABC*. Il peut arriver également que des plis jadis séparés confluent en un pli unique.

D. Quelques observations sur le plan bitangent passant par un point.

Ainsi que je l'ai dit précédemment, il y a dans un plan bitangent passant par P un triangle, dont les sommets sont représentés par P et les deux points de contact conjugués.

On trouve fig. 22 la projection de ce triangle, dans laquelle comme ci-dessus A représente la projection du point P, et L et M les projections des deux points conjugués.

Le plan bitangent et le triangle y compris sont, comme je l'ai déjà fait remarquer, de grande importance, parce que chacun de ces plans menés par P correspond à un équilibre entre deux phases liquides et une phase solide, dont la composition est donnée par les sommets du triangle.

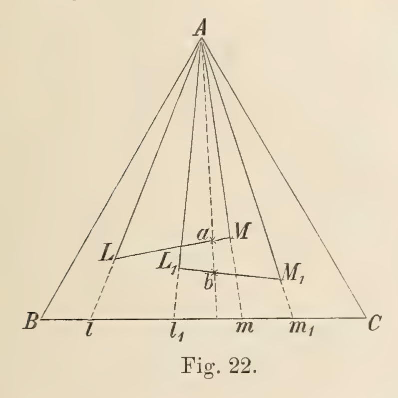


Fig. 22.

Je soumettrai ci-dessous à un examen détaillé les plans bitangents et par la même occasion l'établissement des équilibres entre deux phases liquides et une phase solide.

Dans la fig. 22 a été dessinée encore la projection AL_1M_1 d'un deuxième triangle, situé dans un plan bitangent passant par P.

Ces deux triangles doivent toutefois être complètement extérieurs l'un à l'autre, et ne peuvent jamais se recouvrir partiellement, comme cela est le cas fig. 22.

Ceci résulte d'une considération très simple. Menons dans la partie commune des deux triangles la droite Aab; et désignons par L' M' L'_1 M'_1 a' et b' les points dont les projections sont LM L_1M_1 a et b; alors la droite Pa' est comprise dans le triangle $PL'M'$ et Pb dans le triangle $PL'_1M'_1$. Or nous avons admis antérieurement que chaque plan bitangent est situé au-dessous de la surface potentielle. Les points L'_1 et M'_1 et par suite aussi le point intermédiaire b', seront situés au-dessus du plan tangent $PL'M'$. La droite Pb' est donc située au-dessus de la droite Pa'.

Cependant les points L' et M' sont aussi situés au-dessus du plan

tangent $PL'_1M'_1$ et la droite Pa' doit donc, pour la même raison, être située au dessus de Pb'. Mais la droite Pa' ne peut être en même temps située au-dessus et au-dessous de Pb', de sorte que nous pouvons conclure que les projections des deux triangles ne peuvent coïncider en partie, mais doivent être complètement extérieures l'une à l'autre.

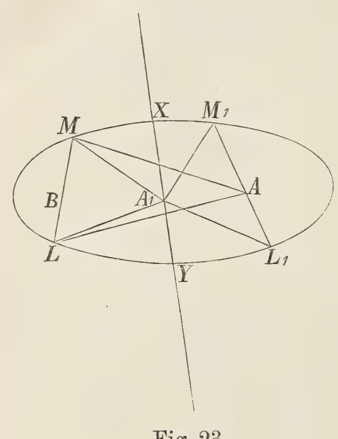


Fig. 23.

Quand on songe que la proportion des constituants B et C dans les solutions LL_1M etc. est donnée par $\frac{Bl}{lC}$, $\frac{Bl_1}{l_1C}$, $\frac{Bm}{mC}$, etc., on voit sans peine que la proportion des constituants B et C de la solution L_1 est intermédiaire à celle des solutions L et M; ainsi l'on peut dire que:

Si le constituant solide A peut être en équilibre avec différents systèmes de deux solutions, p. ex. avec L et M, avec L_1 et M_1, etc., la proportion des constituants dans une solution d'un système ne peut être jamais intermédiaire entre les proportions des deux solutions d'un autre système.

Les droites joignant deux points conjugués — p. ex. dans la fig. 22 LM et L_1M_1 — sont les „tielines".

Il est facile de voir que par un point situé entre les deux points conjugués d'une „tieline" on ne peut jamais mener un plan bitangent outre celui qui appartient à la tieline.

Soit dans la fig. 23 $LM\ M_1L_1$ la courbe binodale, et LM et L_1M_1 deux tielines; un plan bitangent renfermant $L'M'$ sera situé au-dessus de toutes les autres tielines, et par conséquent aussi au-dessus d'un point P situé *entre* les deux points conjugués. On ne peut donc jamais obtenir un schéma tel que la fig. 23, où ALM est un plan bitangent, mené à la surface par un point P (dont la projection est A) de la tieline $L'_1M'_1$.

Supposons maintenant, dans la fig. 23, menés deux plans bitangents, rencontrant la surface potentielle en des points dont LM et L_1M_1 sont les projections. Je vais montrer que la projection XY de l'intersection de ces plans doit couper la courbe binodale en deux points, savoir X entre M et M_1 et Y entre L et L_1.

Ainsi que nous l'avons montré plus haut, le plan bitangent mené par $L'M'$ ne peut couper la ligne $L'_1M'_1$. D'où il résulte que XY ne peut couper la tieline L_1M_1; car s'il en était ainsi, et si A par exemple était le point d'intersection de XY et M_1L_1, le point P (dont A est la projection), ne pourrait se trouver sur la tieline $L'_1M'_1$; si bien que le plan bitangent mené par $L'_1M'_1$ devrait avoir une position verticale, cas que nous pouvons exclure.

On peut montrer par un raisonnement analogue que la droite XY ne peut davantage couper la tieline ML en un point situé entre L et M. On peut se figurer encore deux cas: ou bien LM et L_1M_1 sont situés du même côté de la droite XY; ou bien ils sont situés de part et d'autre de cette droite.

Or le premier cas est impossible; on peut en effet toujours prendre sur les droites LM et L_1M_1 deux points B et A tels que la droite AB coupe la droite XY en un point tel que R. Mais alors les deux triangles RLM et RL_1M_1 devraient se recouvrir partiellement, ce qui est impossible.

Il ne reste donc que le deuxième cas, et l'intersection XY a une position telle que l'on voit représentée fig. 23.

Il résulte encore immédiatement de ceci qui les deux tielines LM et L_1M_1 ne peuvent se couper (entre les deux points conjugués).

Nous admettrons dans ce qui suit pour la courbe binodale une forme telle, que toute droite ne puisse la couper qu'en deux points.

Il résulte de cette supposition que si l'on peut mener de A une tangente à la courbe binodale, celle-ci ne peut offrir qu'un contact de *premier* ordre (deux points qui coïncident), et que cette tangente ne peut donc plus couper la courbe binodale, qui se trouve ainsi tout à fait du même côté de la tangente.

On peut maintenant distinguer les cas suivants:

1. Il n'y a *pas* de tangente possible, notamment quand la courbe binodale s'étend jusqu'aux droites limites AB et AC;

2. Il y a *une* tangente possible, quand la courbe binodale n'est fermée que d'un seul côté;

3. *Deux* tangentes, quand la courbe est complètement fermée et ne se compose que d'une seule branche continue;

4. *Plusieurs* tangentes, quand la courbe se compose de deux ou plusieurs branches, tout à fait distinctes.

Considérons le troisième cas; les deux points de contact E et F (fig. 24) partagent alors la courbe binodale en deux parties; la branche la plus rapprochée de la courbe est désignée dans la figure par I, la branche la plus éloignée par II.

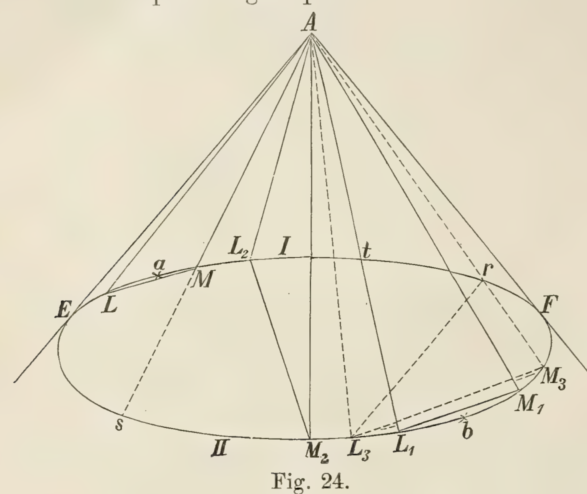


Fig. 24.

Si nous comparons entre eux les trois triangles de la fig. 24, nous voyons que les sommets L et M du triangle ALM sont situés sur la branche I de la courbe binodale; les sommets L_1 et M_1 du triangle $AL_1 M_1$ sur la branche II; des deux sommets L_2 et M_2 du triangle $AL_2 M_2$ l'un est situé sur la branche I, l'autre sur la branche II.

Voici comment on peut classer les triangles:

1. Triangles de première espèce: triangles tels que ALM dont les deux sommets sont situés sur la branche I de la courbe binodale.

2. Triangles de deuxième espèce: tels que $AL_2 M_2$, dont l'un des sommets est situé sur la branche I, l'autre sur la branche II.

3. Triangles de troisième espèce: tels que $AL_1 M_1$, dont les deux sommets sont situés sur la branche II de la courbe.

Dans la suite, nous appellerons aussi de première, deuxième ou troisième espèce les plans bitangents qui comprennent respectivement un triangle de première, deuxième ou troisième espèce.

Un plan bitangent de première et troisième espèce se distingue encore de ceux de deuxième espèce en ce que les premiers offrent toujours un point de plissement entre les droites qui joignent le point A aux deux points conjugués. Il est en effet facile de voir qu'entre les points L et M il doit y avoir un point de plissement a (fig. 24); de même dans l'angle A du triangle $AL_1 M_1$ un point de plissement b.

Ceci ne sera pas *toujours* le cas pour des plans bitangents de deuxième

espèce, comme le montre la fig. 24. Mais on se rendra aisément compte que cela peut cependant arriver.

On voit de plus aisément qu'un même point de plissement ne peut être situé que dans l'angle A *d'un seul* triangle. C'est ainsi que dans la fig. 24 le point de plissement b ne saurait être compris en même temps dans l'angle A des triangles $AL_1 M_1$ et $AL_3 M_3$ ou $AL_3 r$, parce que les triangles pourraient alors se recouvrir, ce qui a été reconnu ci-dessus être impossible.

Si nous n'admettons sur la courbe binodale que deux points de plissement, il ne peut y avoir en tout que deux triangles, qui peuvent offrir dans l'intérieur de l'angle A un point de plissement. Or ceci arrive pour les plans bitangents de première et seconde espèce, de manière qu'il ne peut y avoir en tout que deux plans bitangents de cette espèce.

Quant à la position des plans bitangents, on conclura très simplement que ceux de deuxième espèce doivent toujours être situés entre les deux plans de première et de troisième espèce (quand ceux-ci existent). Car si nous imaginons menés dans la fig. 24 les deux plans bitangents ALM et $AL_1 M_1$, respectivement de première et de troisième espèce, les deux points de plissement a et b partagent la courbe binodale en deux portions $aMM_1 b$ et $ALL_1 b$. Des deux points conjugués, l'un est toujours situé sur l'une, et l'autre sur la deuxième portion de la courbe binodale: de manière que, si le point L_2 d'un nouveau plan bitangent $AL_2 M_2$ est situé sur la portion $aMM_1 b_1$, l'autre point M_2 doit se trouver sur la portion $aLL_1 b$. Mais nous avons encore la condition que le nouveau triangle qui a pris naissance ne peut partiellement tomber sur un des deux autres triangles. Il faut donc que l'un des points conjugués se trouve sur la portion Mt, l'autre sur la portion $L_1 s$; et le nouveau triangle est compris entre les deux premiers.

De tout ceci il résulte que si par un point on peut mener plusieurs plans bitangents à la surface potentielle, il y en a tout au plus deux qui peuvent être de première ou de troisième espèce. Tous les autres sont de deuxième espèce et sont situés entre les deux premiers.

Il peut cependant arriver aussi qu'il ne prenne naissance que deux plans bitangents en tout; cela sera le cas quand le point A est compris dans l'intérieur de la courbe binodale. Car si l'on choisit en effet sur la droite XY de la fig. 23 un point A_1, on peut mener les

deux plans bitangents $A_1 LM$ et $A_1 L_1 M_1$; et l'on voit sans peine qu'l n'y a pas moyen de mener par A_1 de nouveaux plans bitangents sans que leurs triangles recouvrent un des deux premiers.

Quand on fait rouler sur la surface potentielle un plan bitangent passant par P, on obtient alternativement des cônes (de première ou de troisième espèce) et des plans bitangents. Tandis que le plan bitangent décrit un cône, le point de contact décrit une courbe sur la surface potentielle. Si nous nous bornons aux équilibres stables, nous n'avons à considérer que la courbe, en tant que située sur la portion de la surface extérieure à la courbe binodale, de manière que seuls des cônes de première et troisième espèce peuvent prendre naissance. Si un cône est situé *entre* deux plans bitangents, l'origine L et l'extrémité L_1 de la courbe de contact sont situées sur la courbe binodale. Soit q le point de tangence dans une position quelconque. Alors q se déplace de L en L_1, et la courbe LL_1 doit être située complètement horsde la courbe binodale.

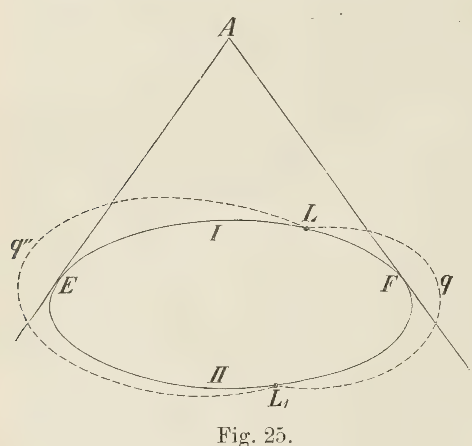


Fig. 25.

On déduit d'une simple considération des figures que les points L et L_1 doivent se trouver, ou bien l'un et l'autre sur la branche I (fig. 25), ou bien sur la branche II, et ne peuvent avoir la position indiquée fig. 25. Car s'ils occupaient cette position, la courbe LL_1 (qui doit demeurer en dehors de la courbe binodale) doit occuper une position telle que $Lq'L_1$ ou $Lq''L_1$. Dans ce dernier cas toutefois deux génératrices devraient se trouver dans le même plan vertical, cas que nous pouvons exclure.

Les points L et L_1 ne pouvant donc se trouver sur différentes branches de la courbe binodale, elles doivent l'une et l'autre être situées soit sur l'une soit sur l'autre des deux branches I et II.

Considérons maintenant la position relative des triangles de deuxième

espèce. Nous pouvons considérer les cas, illustrés par les figures 26*a*, 26*b* et 27.

Des triangles de deuxième espèce, l'un des sommets est situé sur la branche I, l'autre sur la branche II de la courbe binodale. J'appellerai côtés courts ceux tels que AM et AM_1, et côtés longs ceux tels que AL et AL_1.

Dans la fig. 26*a* les deux triangles se regardent par leurs longs côtés; dans la fig. 26*b* par leurs côtés courts; dans la fig. 27 le côté long d'un des triangles est tourné vers le côté court de l'autre.

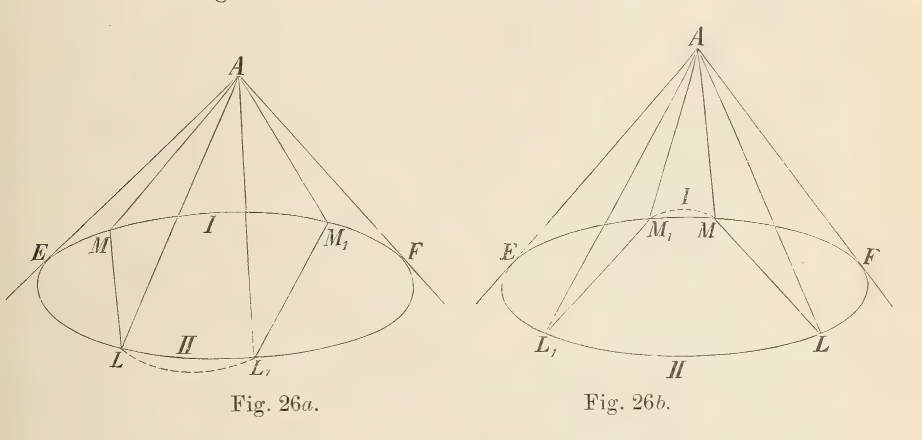


Fig. 26*a*.

Fig. 26*b*.

On peut à présent se poser la question suivante: si l'on peut mener à la surface potentielle deux plans bitangents de deuxième espèce, leurs triangles auront-ils alors la position des figs. 26*a*, 26*b* ou 27? Considérons d'abord la fig. 26*a*. Soit ALM un plan bitangent passant par P. Si nous faisons rouler ce plan sur la surface potentielle, tout en le laissant toujours passer par P, le point de contact q décrira une courbe, dont l'origine est en M ou en L.

Admettons que le plan tangent se meuve de manière que la courbe décrite par le point de contact q parte de L. Comme nous avons admis de plus qu'il prend naissance un deuxième plan bitangent, cette courbe doit se terminer sur la courbe binodale en un point L_1; et, en vertu de ce qui précède, ce point doit être également situé sur la branche II de la courbe binodale. Or on s'aperçoit facilement qu'en suite du mouvement roulant du plan de L vers L_1, le point M_1 vient occuper la position indiquée par la fig. 26*a*.

Mais si nous faisons rouler le plan bitangent AML vers l'autre

côté du triangle, pour qu'il puisse reprendre ses propriétés de plan bitangent, le point de contact q décrira une courbe, qui a à présent son origine en M et doit donc se terminer en un point M_1 (fig. 26b) de la branche I. D'où l'on conclut sans peine que L_1 prend une position telle que dans la fig. 26b.

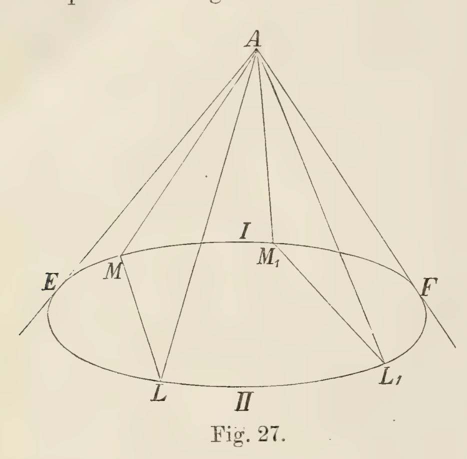


Fig. 27.

Une position des deux triangles, telle qu'on la voit dans la fig. 27, ne peut cependant s'observer. Car si l'on se figure que ALM se déplace en roulant vers AM_1L_1 ou AM_1L_1 vers AML_1, on s'aperçoit aisément que L et M_1 doivent être joints par la courbe décrite par le point de contact q. Or ceci est impossible, car L et M_1 sont situés sur des branches différentes de la courbe binodale. Nous arrivons donc à la conclusion que deux triangles successifs doivent se regarder par leurs longs côtés ou leurs côtés courts, et jamais par des côtés de nature différente.

On peut encore déterminer la position des triangles de deuxième espèce relativement à celle des triangles de première et troisième espèce. Considérons de nouveau à cet effet la fig. 24, dans laquelle on voit un triangle de cette espèce, et où le triangle de deuxième espèce, comme je l'ai montré plus haut, est situé entre les deux autres. Admettons que le plan tangent quitte la position AL_2M_2, de telle manière que la courbe du point de contact q parte de L_1; cette courbe devra aboutir en un point M de la branche I, si bien que nous obtenons un triangle de première espèce. Mais quand le plan tangent roule, partant de la position AL_2M_2, vers l'autre côté, la courbe du point de contact part de M_2 et doit donc aboutir en un point L_2 de la branche II de la courbe binodale, de manière qu'il se forme un plan bitangent de troisième espèce.

On voit donc que chez les triangles de troisième espèce c'est au côté court seulement que peut se juxtaposer un triangle de première

espèce, et au long côté seulement un triangle de troisième espèce.

Il y a donc moyen de déterminer la position des plans bitangents successifs, passant par A. Soit en effet, dans la fig. 28, AML un de ces plans de deuxième espèce. Le plan suivant AM_1L_1 doit avoir alors la position indiquée dans la figure; le troisième AM_2L_2 devra tourner vers AM_1 son plus court côté; le quatrième AM_3L_3 à son tour son long côté vers AL_2, etc.

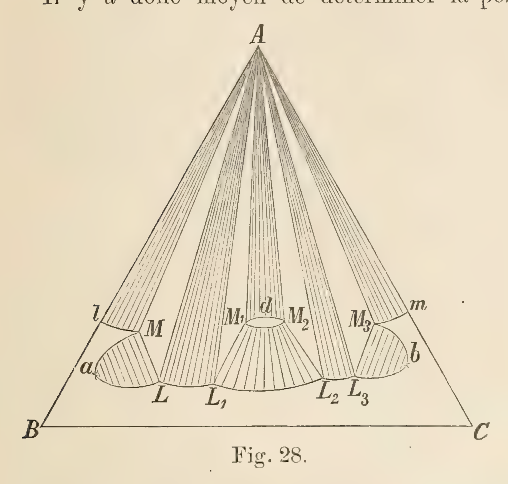


Fig. 28.

D'une manière générale, un système de plans bitangents passant par un même point peut être limité de toutes parts par un plan bitangent de première ou de troisième espèce; s'ils étaient possibles dans la fig. 28, ce seraient d'après ce qui précède des plans de *première* espèce.

J'ai complété l'isotherme dans la fig. 28; lM, M_1dM_2 et M_3m sont des portions des courbes de contact de première espèce; LL_1 et L_2L_3 des portions des courbes de contact de troisième espèce; l'autre courbe est la courbe binodale avec les points de plissement a et b.

On voit sans peine que cette isotherme est très générale, et comprend la plupart des cas traités dans la première moitié de ce travail.

On peut déduire cette isotherme de la même manière que j'ai indiquée plus haut. On devra cependant faire coïncider plusieurs fois avec P le point r (voir fig. 8).

E. Le cône tangent.

Nous avons vu plus haut que le cône tangent se compose de plusieurs portions qui peuvent tourner vers le bas tantôt leurs côtés convexes, tantôt leurs côtés concaves.

Je dois à M. H. A. Lorentz une étude plus approfondie de ce cône, dont il m'a gracieusement permis de communiquer ici les résultats.

Soit, dans la fig. 29, V un plan tangent mené à la surface par le point P. Elevons au point de contact M la normale MN, qui fait avec OZ un angle aigu. Prenons un système de coordonnées tel que $\xi\eta\zeta$, dont l'origine est P; l'axe des ξ étant pris sur la droite PM, l'axe des ζ parallèlement à la normale, et l'axe des η par conséquent dans le plan V.

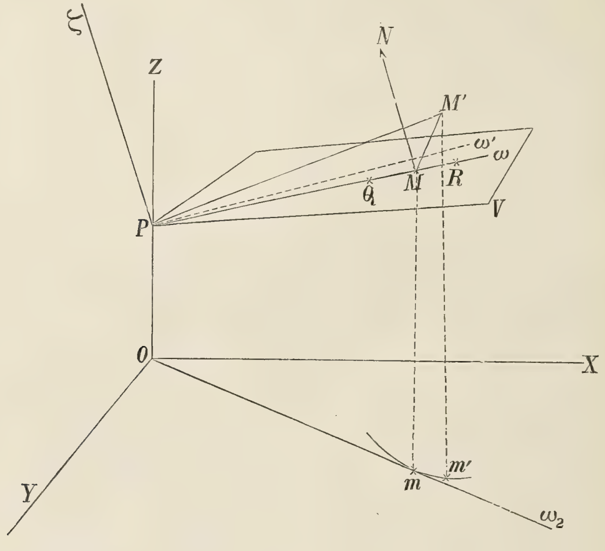


Fig. 29.

Soit de plus $MP = a$, on peut alors, quand on se borne au voisinage immédiat de M, mettre l'équation de la surface potentielle sous la forme

$$\zeta = \tfrac{1}{2} r (\xi - a)^2 + s (\xi - a) \eta + \tfrac{1}{2} t \eta^2, \quad (1)$$

équation dans laquelle

$$r = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \xi^2}, \quad s = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \xi \partial \eta} \quad \text{et} \quad t = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \eta^2},$$

Ces valeurs sont donc considérées comme des constantes.

Soit $P\omega'$ une droite dans le plan V, coupant $P\omega$ sous un angle infiniment petit φ, et considérons la courbe d'intersection de la surface potentielle avec un plan mené par les droites $P\omega'$ et $P\zeta$.

Les points dans ce plan peuvent être déterminés au moyen de deux

coordonnées dans ce plan, ξ' et ζ. Mais d'autre part nous avons

$$\xi = \xi' \cos\varphi \quad \text{et} \quad \eta = \xi' \sin\varphi,$$

de sorte que nous obtenons l'équation suivante de la courbe d'intersection:

$$\zeta = \tfrac{1}{2} r (\xi' \cos\varphi - a)^2 + s (\xi' \cos\varphi - a)\, \xi' \sin\varphi + \tfrac{1}{2} t \xi'^2 \sin^2\varphi,$$

ou bien

$$\zeta = \xi'^2 (\tfrac{1}{2} r \cos^2\varphi + s \cos\varphi \sin\varphi + \tfrac{1}{2} t \sin^2\varphi) - \\ - \xi' a (r \cos\varphi + s \sin\varphi) + \tfrac{1}{2} r a^2.$$

Menons à présent, du point P, une tangente PM' à la courbe, et cherchons les coordonnées $\xi'_{m'}$ et $\zeta_{m'}$ du point de contact M'. La condition que cette tangente doit passer par P, nous est donnée par l'équation suivante:

$$\xi'_{m'} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \xi'}\right)_m - \zeta_{m'} = 0.$$

Substituons dans cette équation la valeur de $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \xi'}\right)_{m'}$, que nous pouvons tirer de l'équation précédente; nous aurons:

$$\xi'^2_{m'} (\tfrac{1}{2} r \cos^2\varphi + s \cos\varphi \sin\varphi + \tfrac{1}{2} t \sin^2\varphi) = \tfrac{1}{2} r a^2.$$

Si nous ne conservons que des grandeurs de premier ordre, c'est à dire que nous posons $\cos\varphi = 1$ et $\sin\varphi = \varphi$, nous obtenons:

$$\xi'^2_{m'} = \frac{\frac{1}{2} r a^2}{\frac{1}{2} r + s\varphi} = a^2 \left(1 - \frac{2s}{r} \varphi\right)$$

et par conséquent

$$\xi'_{m'} = a \left(1 - \frac{s}{r} \varphi\right).$$

Cette expression est affectée du signe positif, puisque pour $\varphi = 0$, $\xi'_{m'}$ doit devenir égal à $+ a$.

Comme d'un autre côté $\eta = \xi' \sin\varphi$, nous avons:

$$\eta_{m'} = a \varphi,$$

et de l'équation (1), en substituant ces valeurs de $\xi'_{m'}$ et $\eta_{m'}$, on tire

$$\zeta_{m'} = \tfrac{1}{2} r \times a^2 \frac{s^2}{r^2} \varphi^2 + s a \varphi \times - \frac{a s}{r} \varphi + \tfrac{1}{2} t a^2 \varphi^2 = \frac{a^2}{2r} (rt - s^2) \varphi^2.$$

Nous obtenons donc pour les coordonnées du point de contact M':

$$\left.\begin{aligned} \xi_{m'} &= a \left(1 - \frac{s}{r}\right) \varphi \\ \eta_{m'} &= a \varphi \\ \zeta_{m'} &= \frac{a^2}{2r} (rt - s^2) \varphi^2, \end{aligned}\right\} \qquad (2);$$

ainsi donc pour $\xi_{m'} - a$ et $\eta_{m'}$ des grandeurs de première, mais pour $\zeta_{m'}$ une grandeur de deuxième espèce.

Quand $\zeta_{m'}$ est positif, le cône (dans le voisinage de la génératrice MP) est situé au-dessus du plan tangent, et tourne donc sa face convexe vers la bas; mais si $\zeta_{m'}$ est négatif, c'est sa face concave qu'il tournera vers le bas.

Le signe de $\zeta_{m'}$ est déterminé par celui de $rt - s^2$. La dernière grandeur est positive pour les points extérieurs à la courbe spinodale, et négative pour les points intérieurs à cette courbe.

Le signe de r est déterminé par la forme de la courbe d'intersection dans le plan $\zeta P \omega$. Posons à cet effet dans l'équation (1) $\eta = 0$, nous obtiendrons

$$\zeta = \tfrac{1}{2} r (\xi - a)^2.$$

Quand r est positif, on devra donc, partant d'un point dans le voisinage de M, p. ex. Q ou R sur la ligne $M\omega$, s'élever dans le sens de la normale, pour aboutir en un point S de la surface. Or en S cette surface ne s'écarte que d'une quantité infiniment petite de la direction du plan V, de telle sorte qu'en s'élevant dans le sens *vertical* à partir de Q ou R on aboutit également à la surface.

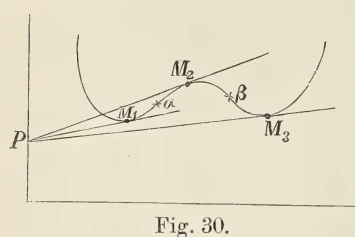


Fig. 30.

Par conséquent, quand r est positif, la courbe d'intersection verticale suivant $P\omega$ tournera, dans la voisinage de M, sa face convexe vers le bas. L'inverse aura lieu quand r est négatif. J'ai représenté fig. 30 la courbe d'intersection verticale dans laquelle, comme précédemment, on voit figurés les deux points de rebroussement α et β. Les trois tangentes PM_1, PM_2 et PM_3 respectivement de première, deuxième et troisième espèce, sont les génératrices des trois cônes.

Considérons d'abord le cône de deuxième espèce, dont la génératrice est PM_2. Pour le point M_2, r est négatif; et comme M_2 est toujours enveloppé par la courbe spinodale, $rt - s_2$ est également négatif. Nous obtenons donc pour $\zeta_{m'}$ une valeur positive, de manière que le cône de deuxième espèce est toujours convexe vers le bas.

Pour les points M_1 et M_3, points de contact des cônes de première et de troisième espèces, r est positif. Cependant $rt - s^2$ peut être tout aussi bien positif que négatif, car ces points de contact peuvent être

situés également bien à l'intérieur et à l'extérieur de la courbe spinodale.

Quand le point de contact se trouve à l'extérieur de la courbe spinodale, $rt - s^2 > 0$, et le cône est par conséquent convexe vers le bas. Si au contraire il est à l'intérieur de la courbe, $rt - s^2 < 0$ et le cône est concave vers le bas.

Nous concluons donc que les cônes de première et troisième espèce sont concaves ou convexes vers le bas, suivant que le point de contact se trouve dans la courbe spinodale, ou est extérieur à cette courbe.

Le passage d'une convexité à une concavité aura donc lieu quand le point de contact vient atteindre la courbe spinodale. Alors $rt - s^2$ et $\zeta_{m'}$ deviennent aussi $= 0$, à condition de s'en tenir aux grandeurs de deuxième ordre. La courbure du cône est par conséquent $= 0$, et une intersection quelconque avec un plan qui ne passe pas par MP aura un point d'inflexion en M.

Il y aura, comme il a été dit ci-dessus, passage du cône de deuxième à un cône de première ou de troisième espèce quand la tangente menée par P (fig. 30) rencontre la courbe en un des points d'inflexion α ou β. Dans ce cas, on a $r = 0$ et le coëfficient de φ^2 dans $\zeta_{m'}$ (équ. 2) devient ∞, de sorte que nous devrons considérer ce cas séparément.

Nous introduirons aussi à présent dans l'équation (1) les membres d'ordre supérieur, et nous ajouterons au deuxième membre:

$$e(\xi - a)^3 + f(\xi - a)^2\eta + g(\xi - a)\eta^2 + h\eta^3 + N, \qquad (3).$$

N renferme des membres du quatrième ordre et d'ordre plus élevé.

Substituons de nouveau:

$$\xi = \xi' \cos\varphi \qquad\qquad \eta = \xi' \sin\varphi$$

et remplaçons $\xi - a = \xi' \cos\varphi - a$ par Δ,

et de même η par $(a + \Delta)\, tg\,\varphi$. Nous obtiendrons, quand on pose $r = 0$:

$$\zeta = s\Delta(a + \Delta)\, tg\,\varphi + \tfrac{1}{2} t(a + \Delta)^2 tg^2\varphi + e\Delta^3 + f\Delta^2(a + \Delta)\, tg\,\varphi$$
$$+ g\Delta(a + \Delta)^2 tg^2\varphi + h(a + \Delta)^3 tg^3\varphi + N,$$

où N renferme des termes qui, relativement à Δ et φ, sont du quatrième ordre et d'ordre plus élevé.

Si dans l'équation précédente nous développons $tg\,\varphi$ en série, nous obtenons:

$$\zeta = (\tfrac{1}{2} ta^2\varphi^2 + \ldots) + (sa\varphi + \ldots)\Delta + [(s + af)\varphi + \ldots]\Delta^2 +$$
$$+ (e + \ldots)\Delta^3 + p_1\Delta^4 + p_2\Delta^5 + \text{etc.}, \quad (4),$$

où ... représente des termes renfermant des puissances de φ supérieures

à celles des termes immédiatement précédents, et p_1, p_2 les coëfficients de Δ^4 et Δ^5. Ces derniers coëfficients restent finis, même quand φ disparaît.

A la place de la condition $\xi' \frac{\partial \zeta}{\partial \xi'} - \zeta = 0$

nous pouvons écrire:

$$(\xi' \cos \varphi) \frac{\partial \zeta}{\partial (\xi' \cos \varphi)} - \zeta = 0$$

ou bien

$$(a + \Delta) \frac{\partial \zeta}{\partial \Delta} - \zeta = 0. \qquad (5).$$

Substituons dans cette équation les valeurs de ζ et $\frac{\partial \zeta}{\partial \Delta}$, tirées de (4), nous aurons:

$$(s a^2 \varphi + \ldots) + [2 (sa + fa^2) \varphi + \ldots] \Delta + (3 ea + \ldots) \Delta^2 + p'_1 \Delta^3 + p'_2 \Delta^4 + \text{etc.} = 0,$$

où l'on peut appliquer à p_1', p_2' etc. la même remarque qu'à p_1, p_2 etc. de l'équation (4).

On doit à présent se demander: Comment peut-il être satisfait à une valeur infiniment petite du φ de l'équation précédente par une valeur de Δ infiniment petite aussi?

Quand Δ diminue à l'infini, le deuxième terme du premier membre de l'équation devient négligeable comparé au premier. De la même manière, en comparaison du troisième terme, toutes les grandeurs qui suivent deviennent négligeables. Par conséquent, les valeurs de φ et Δ diminuant toujours, on finit par avoir:

$$sa^2 \varphi + 3\, ea\, \Delta^2 = 0$$

$$\Delta = \pm \sqrt{-\frac{s a}{3 e} \varphi} \qquad (6).$$

Nous obtenons donc pour Δ deux valeurs réelles à condition de donner à φ un signe inverse du signe de $\frac{s}{e}$. D'où il résulte que la projection du cône sur le plan V (fig. 29) n'est située que d'un seul côté de la droite $P\omega$.

Remplaçons dans (6) Δ par $\xi - a$, nous aurons

$$\xi = a \pm \sqrt{-\frac{s\,a}{3\,e}\varphi} \tag{7}$$

et, comme $\eta = (a + \Delta)\, tg\, \varphi$:

$$\eta = a\,\varphi, \tag{8}$$

si nous ne conservons que des grandeurs de l'ordre le moins élevé.

Nous pouvons tirer de (4):

$$\zeta = \pm\, s\,a\,\varphi \sqrt{-\frac{s\,a}{3\,e}\varphi}, \tag{9}$$

de sorte que les coordonnées ξ, η et ζ du point de contact sont déterminées par les équations (7), (8) et (9).

Pour obtenir la projection sur le plan V de la courbe de contact, nous éliminons φ des équations (7) et (8), ce qui nous donne

$$\eta = -\frac{3e}{s}(\xi - a)^2,$$

de sorte que la projection rencontre la droite PM en M. En général la projection de la courbe de contact sur un plan quelconque rencontrera la projection de la droite PM.

Ceci peut se déduire de la considération suivante: Soit, dans la fig. 29, M' un des deux points de contact; la droite MM' peut s'obtenir en prenant les vecteurs:

$$\xi - a = \pm \sqrt{-\frac{s\,a}{3\,e}\varphi}$$

$$\eta = a\,\varphi$$

$$\zeta = \pm\, s\,a\,\varphi \sqrt{-\frac{s\,a}{3\,e}\varphi}$$

respectivement dans la direction des trois axes.

MM' sera donc une grandeur de l'ordre $\sqrt{\varphi}$, et l'angle $M'M\omega$ est également du même ordre. En effet, la longueur d'une verticale menée de M' à la droite $P\omega$ est égale à $\sqrt{\zeta^2 + \eta^2}$, c'est-à-dire d'ordre φ, si bien que, comme $\xi - a$ est de l'ordre $\sqrt{\varphi}$, l'angle $M'M\omega$ doit être aussi du même ordre. De même l'angle des deux plans V et $M'M\omega$ est infiniment petit, puisque ζ est infiniment petit par rapport à η.

Projetons à présent les droites $P\omega$ et $M'M$ sur un plan, p. ex. sur le plan XOY; nous obtenons les droites $O\omega_2$ et mm'.

La droite mm' et l'angle $m'm\omega_2$ seront à présent du même ordre que MM' et $M'M\omega$, à moins que le plan XOY ne soit presque perpendiculaire au plan tangent V ou à la droite $P\omega$.

Comme d'autre part mm' et $\angle\, m'm\omega_2$ convergent simultanément vers zéro quand le point m' de la projection se rapproche le long de la courbe de contact du point m, cette projection rencontrera la droite $O\omega_2$ en m. Mais la projection de la courbe de contact sera complètement différente sur un plan presque perpendiculaire à la droite $P\omega$. Prenons à cet effet un plan tout à fait perpendiculaire à cette droite, notamment le plan $\zeta\eta$. L'équation de la projection s'obtient en éliminant φ des équations (8) et (9), ce qui donne:

$$\zeta^2 = -\frac{s^3}{3e}.\eta^3.$$

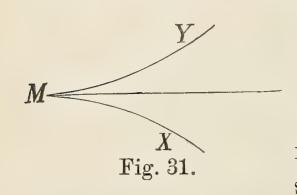


Fig. 31.

La courbe a donc un point de rebroussement en M, et des deux branches, l'une est située au-dessus et l'autre au-dessous de la tangente commune, comme le montre la fig. 31.

Les deux parties du cône sont donc situées de côtés opposés du plan tangent. L'une tourne sa convexité, et l'autre sa concavité vers le bas. Le cône MY (fig. 31) est donc le cône de deuxième espèce, puisque ce cône doit tourner toujours sa convexité vers le bas. MX est un cône de première ou troisième espèce; ces cônes, dans l'intérieur de la courbe spinodale, sont concaves vers le bas, et il en est de même ici, puisque le point de contact M (un point de rebroussement d'une intersection verticale) est situé dans la courbe spinodale. Onvoit encore, ce que l'on avait déjà déduit d'autre manière, que le cône tangent de deuxième espèce est situé au-dessus de celui de première ou de troisième espèce.

Il est facile aussi de voir à présent que la courbe d'intersection du cône avec un plan quelconque doit avoir en général une forme telle qu'on la trouve indiquée fig. 31.

F. Parties peu stables et instables de l'isotherme.

Dans la première moitié du présent travail, j'ai traité uniquement des parties stables de l'isotherme. Je considérerai maintenant pour un seul cas déterminé l'isotherme entière.

A cette fin, choisissons le quatrième cas de plus haut, dans lequel le point r (fig. 8), quand le plan vertical AD (fig. 5) tourne, se trouve d'abord au-dessous de P, s'élève ensuite au-dessus, pour redescendre au-dessous quand le plan vertical tourne davantage.

La fig. 17 est dans ce cas l'intersection du plan BC avec la portion du cône tangent correspondant à des phases stables seulement. X et X' sont des courbes d'intersection de première, Z est la courbe d'intersection de troisième espèce.

Si maintenant nous considérons l'intersection avec le cône tangent complet, nous ne devons pas seulement supposer prolongées, dans la fig. 17, les courbes d'intersection de première et troisième espèce, mais il doit s'y ajouter la courbe de troisième espèce.

Nous avons vu plus haut que la courbe de deuxième espèce tourne toujours sa convexité vers le bas, tandis que les courbes de première et troisième espèces sont, vers le bas, convexes ou concaves, suivant que le point de contact du cône est situé à l'extérieur ou à l'intérieur de la courbe spinodale. La transformation du cône de deuxième espèce en un cône de -première ou troisième espèce s'opère comme suit: leurs deux courbes d'intersection ont par rapport à la tangente commune une position telle que l'on voit dans la fig. 31.

Si nous prolongeons à présent, dans la fig. 17, la courbe $l'c'$, elle doit ou bien se transformer immédiatement en $d's'$ ou bien en la courbe de deuxième espèce. Le premier cas nous est offert par la fig. 32; $l'c'd's'$ forme ici une courbe continue de première espèce et la courbe Z doit donc se transformer en la courbe de deuxième espèce $g'h'$.

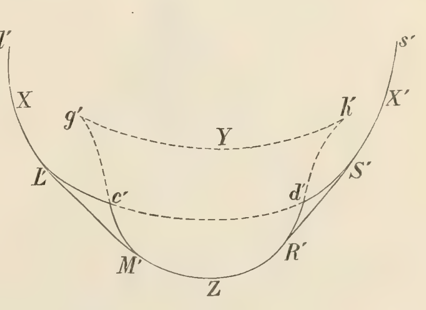


Fig. 32.

Dans le deuxième cas, illustré par la fig. 33, la courbe X passe au point f' à la courbe Y, si bien que la deuxième courbe de première espèce, c'est à dire $s'd'$, doit se transformer aussi au point e' en une autre courbe de deuxième espèce $e'h'$. Nous avons déjà démontré antérieurement qu'aux points g', f', e' et h' les courbes sont tangentes entre elles, et de même qu'en ces points de contact les courbes d'intersection de première et troisième espèce sont concaves vers le bas, tandis que la

courbe de deuxième espèce est convexe vers le bas dans toute son étendue.

Projetons à présent sur un plan horizontal les courbes de contact, les

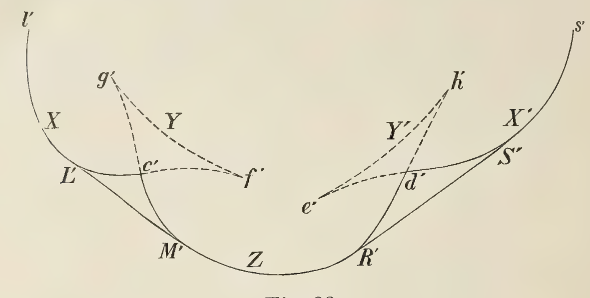


Fig. 33.

plans bitangents, etc. de la fig. 32. Nous obtiendrons la fig. 34, dans laquelle *lLxSs* est la projection de la courbe de contact de première, *gyh* celle de deuxième et *gzh* celle de troisième espèce.

Il est facile de voir que ces trois courbes doivent être situées comme dans la figure. Il suffit de mener une droite telle que *Axyz*, qui coupe les trois courbes. Nous avons en effet déjà montré plus haut que, partant sur cette droite du point *A*, on rencontrera successivement les projections des points de contact de première, de seconde et finalement de troisième espèce.

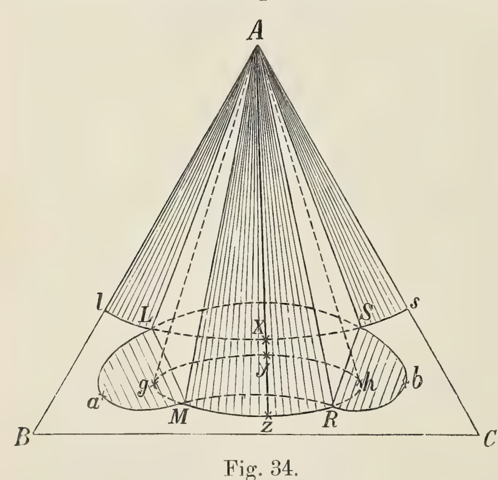


Fig. 34.

Aux points *g* et *h* les courbes de contact de deuxième et troisième espèce se raccordent, et y touchent, comme nous l'avons vu plus haut, les droites *Ag* et *Ah*. Dans la même figure, *aLSbRMa* est la projection de la courbe binodale, qui coupe en *L* et *S* la projection de la courbe de contact de première espèce et en *M* et *R* celle de la courbe de troisième espèce. Cette dernière courbe n'est jamais coupée par la courbe

binodale, puisque, étant tout enveloppée par la courbe spinodale, elle l'est indubitablement aussi par la binodale.

Si l'on compare ensuite la position des diverses parties de la figure, on voit que les portions pointillées ne représentent que des solutions instables.

Projetons à présent toutes les parties de la fig. 33; nous obtiendrons la fig. 35, dans laquelle ce sont de nouveau les portions correspondant à des phases instables qui sont pointillées.

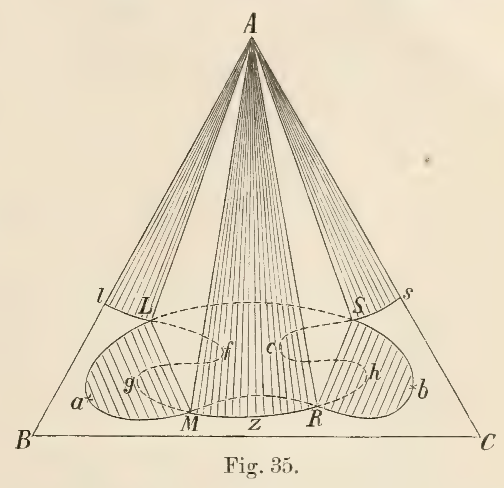


Fig. 35.

lLf est la projection de la courbe de contact de première espèce, qui passe en *f* à la courbe de contact de deuxième espèce *fg*. La droite *Af* rencontre la courbe en *f*. En *g*, la courbe de deuxième espèce se change en la courbe de troisième espèce *gMzRh*, qui en *h* redevient une courbe de deuxième espèce; celle-ci à son tour redevient en *c* une courbe de première espèce *eSs*.

De même qu'en *f*, il y aura aux points *g*, *h* et *e* des tangentes à la courbe qui passeront par *A*. La projection de la courbe binodale est représentée par *aLSbRMa* et ne peut évidemment couper les courbes de deuxième espèce *gf* et *eh*.

Comparons à présent les figs. 34 et 35. Ces figures sont complètement analogues pour ce qui concerne les parties stables, mais les parties instables sont absolument différentes.

Dans la fig. 34 la courbe de contact est formée tout entière de *deux* portions séparées; dans la fig. 35 au contraire c'est une seule courbe continue.

Ainsi donc, quand on n'a déterminé que les portions stables d'une isotherme de cette espèce, il sera dans bien des cas encore difficile de dire si l'on a affaire au cas de la fig. 34 ou à celui de la fig. 35.

Des considérations analogues aux précédentes permettront aisément

au lecteur de déduire les portions instables des isothermes déterminées dans la première moitié de ce travail. Dans la fig. 16, les parties instables ont déjà été dessinées; dans la fig. 10 il pourra encore prendre naissance dans l'intérieur de la courbe binodale des courbes de contact de première et troisième espèce. De même, dans la fig. 12, il pourra encore prendre naissance d'autres solutions instables, et ceci de manières très différentes. La même chose a lieu pour les autres isothermes.

G. Quelques cas particuliers.

Dans ce qui précède, nous avons toujours supposé que le pli ne s'étend pas jusque dans les plans limitants. Si nous supprimons cette condition, nous obtenons encore beaucoup d'autres isothermes, qui toutes peuvent être considérées comme des cas particuliers relativement aux cas ici traités.

Je considérerai d'un peu plus près ce qui arrive alors pour une isotherme déterminée, et je choisirai à cet effet l'isotherme de la fig. 10.

Dans cette figure, la courbe binodale est entièrement comprise dans l'intérieur du triangle; mais quand le pli s'étend jusque dans le plan limite *BC*, nous obtenons l'isotherme de la fig. 36, dans laquelle la courbe binodale se termine aux points conjugués x et y, sur le côté *BC* du triangle. Il ne peut donc prendre naissance d'isotherme de cette forme que si le constituant solide *A* ne donne pas avec *B* ou *C* deux phases liquides. Cependant les deux constituants *B* et *C* doivent donner deux couches liquides, de l'eau et de l'éther p. ex. Et en effet, une isotherme de cette espèce est réalisée quand les constituants du système sont l'eau, l'éter et l'acide malonique. Je parlerai de ce cas dans un prochain travail.

On peut également se figurer que la courbe binodale, au lieu de se terminer aux points x et y du côté *BC* du triangle, aboutisse aux points u et v du côté *AB*, de telle manière que nous obtenions la fig. 37. Pour obtenir une isotherme de cette forme, il faut (mais il ne suffit pas toujours) que les constituants *B* et *C* et de même *A* et *C* ne se séparent pas en deux couches liquides. Il doit au contraire en être ainsi pour *B* et *C* et le constituant solide *A*.

Dans les figs. 38 et 39 on voit représenté le cas où la courbe binodale s'étend jusqu'aux deux côtés du triangle. La fig. 38 réclame que

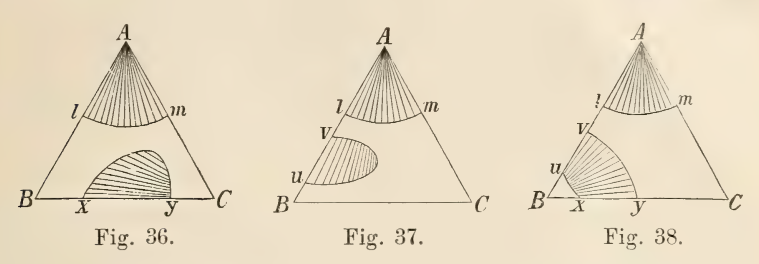


Fig. 36. Fig. 37. Fig. 38.

les deux constituants liquides *B* et *C* ne soient pas miscibles en toute proportion, et que dans le cas des constituants *A* et *B* il y ait également scission en deux phases liquides.

L'isotherme de la fig. 39 réclame que les deux constituants liquides soient miscibles en toute proportion, mais que cela n'ait lieu ni pour les constituants *A* et *B* ni pour les constituants *A* et *C*.

De la fig. 16 on peut déduire comme cas particulier la forme des isothermes figs. 40 et 41.

Les conditions d'une apparition possible d'isothermes telles que celles de la fig. 40 sont les mêmes pour les constituants *A B* et *C* que pour les isothermes de la fig. 37; les mêmes pour les isothermes de la fig. 41 et pour celles de la fig. 36.

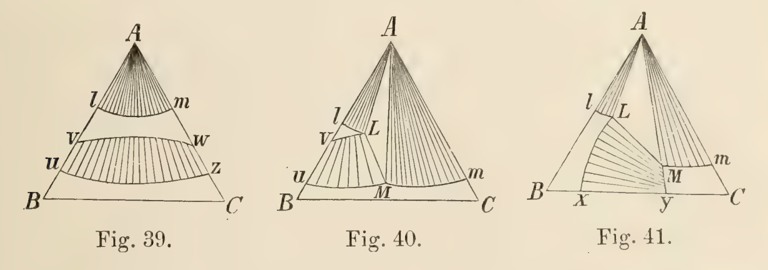


Fig. 39. Fig. 40. Fig. 41.

Dans un travail ultérieur, j'espère décrire plus en détail, à propos de l'équilibre dans le système: eau, *NaCl* et succinonitrile, des isothermes de cette forme.

Les différentes isothermes ont été déterminées dans l'hypothèse que *A* est un constituant solide, tandis que *B* et *C* sont liquides. Mais si nous considérons le cas où les trois constituants sont liquides, l'isotherme est complètement formée par la seule courbe binodale. En effet, le cône

tangent mené par *P* disparaît, ou ne représente tout au moins que des phases instables.

La courbe binodale pourra avoir dans ce cas les diverses positions que l'on trouve figurées à propos des précédentes isothermes.

Ces exemples suffiront sans le moindre doute pour permettre de déduire les cas particuliers qui peuvent se présenter dans les autres isothermes.

Dans le présent travail, j'ai uniquement considéré les cas ou une composante unique apparaît comme phase solide. Il s'agira d'étendre cette étude à deux constituants solides, à des phases binaires et ternaires, et finalement à trois couches liquides.

Je me propose toutefois, dans un travail suivant, de donner d'abord quelques exemples expérimentaux des isothermes déjà étudiées.

Leyde, Laboratoire de chimie inorganique de l'Université.

SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DU NITRATE DE POTASSIUM

PAR

J. C. H. KRAMERS S. J.

I. Plan des recherches.

Les pages qui suivent sont en majeure partie un extrait d'un mémoire couronné par la Société Hollandaise des Sciences.

La question, mise au concours par la Société en 1895, et à laquelle ce mémoire fut envoyé en réponse, était ainsi conçue:

„On demande une étude de la conductibilité électrique d'un sel quelconque à des températures ou des concentrations aussi différentes que possible.

La Société appelle l'attention — sans prétendre cependant y obliger les concurrents — sur l'utilité qu'il y aurait à étendre les déterminations jusqu'au sel fondu anhydre, et sur la possibilité de dépasser la température critique du dissolvant."

Il s'agissait en premier lieu d'établir les points suivants:

I. Quelle méthode mérite la préférence?

II. Quels sont la substance et le dissolvant le mieux appropriés?

III. Quelles sont les concentrations et les températures auxquelles je me bornerai?

A. Méthode.

J'avais le choix entre la méthode bien connue de Kohlrausch à courants alternatifs et la méthode électrométrique de Lippmann [1])

---

[1]) *Compt. rend.* T. 83, p. 192.

appliquée par MM. Fousserau, Bouty et Poincaré [1]). Quant à la méthode de Guthrie et Boys [2]), la méthode dite du maximum de polarisation de Becquerel [3]), ou celle des électrodes impolarisables de Paalzow [4]), elles ne devaient pas entrer en ligne de compte.

La méthode électrométrique avait de nombreux avantages, mais était d'une application difficile, parce que je me proposais d'opérer sous haute pression (voir plus bas).

Je me décidai donc à avoir recours aux courants alternatifs, et à faire les mesures suivant le principe du pont de Wheatstone, attendu qu'en présence des résistances relativement faibles que j'avais à mesurer dans les solutions peu diluées, l'inducteur différentiel de M. Elsas [5]) ne promettait pas une bien grande exactitude. Ce qui me satisfit davantage, ce fut la précision à laquelle était arrivé Kohlrausch, en opérant suivant le principe cité plus haut [6]), surtout parce que la méthode me semblait commode même dans le cas de faibles résistances.

Les objections faites à la méthode par MM. Wien [7]) et Lohnstein [8]) m'amenèrent à tâcher de remplacer le téléphone par un galvanomètre de vibration de Rubens [9]), combiné à un interrupteur à corde de Wien [10]). Après nombre d'essais et d'insuccès j'en revins au téléphone ordinaire, qui présentait beaucoup d'avantages comparé au galvanomètre de Rubens, ainsi que je l'exposerai plus loin.

Dans le but d'obtenir un bon minimum, je platinai au début les électrodes de platine; et quand ceci ne donna pas encore le résultat attendu (les électrodes devaient être nécessairement petites), j'essayai, sur le conseil de M. Nernst [11]), de supprimer la polarisation par la polarisation. J'y réussis si pleinement, que je renonçai tout à fait à l'opération difficile — surtout par la nécessité de laver — du platinage. J'obtins en effet un minimum plus prononcé que j'eûs jamais

---

1) *Ann. de chim. et de phys.* (6), T. III, p. 433, T. V. p. 355, T. XVII, p. 52.

2) *Phil. Mag.* (5) Vol. 4, p. 328.

3) *Ann. de chim. et de phys.* (3). T. XVII. p. 267. *Wied. Ann.* Bd. 1. p. 510.

4) *Pogg. Ann.* Bd. 136, p. 489.

5) *Wied. Ann.* Bd. 42, p. 165,

6) *Ibid.* Bd. 6, p. 145; Bd. 11, p. 653; Bd. 26, p. 161; Bd. 49, p. 225.

7) *Ibid.* Bd. 42, p. 593; Bd. 47, p. 636.

8) *Ibid.* Bd. 47, p. 299.

9) *Ibid.* Bd. 56, p. 27.

10) *Ibid.* Bd. 44, p, 683.

11) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. XIV, p. 654

obtenu avec les grandes électrodes platinées. Je donnerai plus de détails à propos de la description des appareils.

B. Choix de la substance et du dissolvant.

J'étais complètement libre dans le choix du sel; cependant ceci ne rendait pas la chose plus facile. En effet, il fallait s'attendre à une série d'insuccès, puisqu'à tous les sels s'attacherait l'un ou l'autre désavantage, qu'il n'y avait guère moyen de prévoir d'avance. De plus, après un travail long et ardu, on courrait le risque de n'avoir obtenu que des résultats d'une faible valeur scientifique, parce qu'une particularité quelconque propre au sel choisi rendrait illusoire la déduction de toute conséquence théorique.

Mais d'un autre côté la liberté dans le choix du sel offrait quelques sérieux avantages. Je pouvais notamment imposer au sel à choisir certaines conditions, grâce auxquelles des difficultés autrement insurmontables seraient évitées.

Voici donc les conditions que je posai:

1° Il faut que le sel puisse être aisément obtenu à l'état de pureté, et se laisse peser exactement sans grande peine.

2° Le sel doit fondre à l'état anhydre à une température aisément réalisable et surtout bien mesurable.

3° Il doit se dissoudre sans décomposition dans le dissolvant, à faible comme à haute concentration.

4° Il doit être conducteur de l'électricité aussi bien en solution qu'à l'état anhydre.

Après de longues délibérations je me décidai pour KNO_3, qui satisfait assez bien aux conditions posées. Il n'y a d'exception que pour le point de fusion, encore assez élevé, et j'aurais préféré pour cette raison $KHSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $SnCl_2$, $AgNO_3$ ou $HgCl_2$. Cependant je renonçai à ces sels parce qu'ils ne satisfont pas suffisamment aux autres désidérata.

Quant au dissolvant, je crus que le choix n'en pouvait être libre. En effet, la question de concours mentionne l'utilité d'étendre les recherches au sel fondu *anhydre*. D'où je conclus qu'on recommande *l'eau* comme dissolvant.

C. Choix des concentrations et des températures.

Il s'agissait à présent de décider ce qu'il fallait mesurer: la conductibilité à une concentration déterminée mais à des températures aussi différentes que possible, ou bien la conductibilité à une même température, mais à des concentrations différentes.

Dans le premier cas, on se donne la possibilité de dépasser la température critique du dissolvant; dans le second, il y a utilité à étendre les recherches jusqu'à une concentration ∞, c'est à dire jusqu'à la conductibilité du sel fondu anhydre.

Il va de soi qu'au début je me proposai de faire les deux déterminations, c'est-à-dire à toutes les températures et toutes les concentrations demandées. Mais je compris bientôt que je ne pourrais jamais, de cette manière, terminer mon travail dans le délai fixé, et je résolus de me borner à la détermination de:

La conductibilité spécifique aux concentrations les plus différentes, savoir à partir de 5 % jusqu'au sel pur, en augmentant toujours de 5 %. La conductibilité aux concentrations plus faibles pouvait être considérée comme suffisamment connue.

J'eus donc les cas suivants:

5 gr. KNO_3 sur 95 gr. d'eau.
10 „ „ „ 90 „ „
etc. etc.
90 „ „ „ 10 „ „
95 „ „ „ 5 „ „
et enfin le sel pur.

Je désirais faire cette série de déterminations à quelques températures qui ne rendraient pas l'opération trop difficile. En effet, à haute température, la détermination pour les faibles concentrations est difficile par suite de l'énorme pression qui se développe, et pour les fortes concentrations une détermination à basse température est simplement impossible, puisque le sel n'est pas encore dissous.

La diminution de la conductibilité à une concentration déterminée rendait désirable d'étendre les recherches au voisinage de ce point. C'est ce que j'ai fait, de telle sorte que sur une certaine étendue les concentrations croissent plus lentement, comme on le verra dans les tableaux.

Je devais nécessairement me borner à la conductibilité spécifique parce que j'étais parfois obligé d'opérer à haute température, et que dans ces conditions une détermination du poids spécifique est extrêmement difficile [1]). Or, sans la connaissance du poids spécifique il n'y a évidemment pas moyen de calculer ce que l'on appelle la „dilution" (c'est-à-dire le nombre de litres qui tiennent en solution 1 gramme-molécule). Il y a autre chose encore. Comme la dilution varie sans cesse (ce que KOHLRAUSCH fait observer à juste titre [2]), mais ce que M. KRANNHALS perd complètement de vue [3]), il faut procéder à des corrections très difficiles quand on veut réduire une série d'observations à la même dilution. D'ailleurs la conductibilité moléculaire a surtout de l'importance pour les solutions fortement diluées, et si je voulais empêcher que le champ de mes recherches ne devînt trop vaste, je devais bien, pour atteindre une concentration ∞, procéder par grands sauts, sans trop me soucier des dilutions extrêmes. Ceci avait du reste fait l'objet de recherches suffisantes, sinon à toutes les températures, de la part de KOHLRAUSCH et d'autres auteurs.

Comme je ne me proposais que de m'occuper de la seule conductibilité spécifique, je crus également pouvoir m'écarter de la manière ordinaire d'exprimer les concentrations, et je pesai aussi bien la substance dissoute que le dissolvant. Je crus légitime aussi de ne pas trop distinguer entre dissolvant et corps dissous, puisque, surtout aux fortes concentrations, on peut dire avec la même raison que H_2O est dissous dans KNO_3, ou l'inverse.

Enfin, pour rendre possible la comparaison entre mes résultats et ceux d'autres auteurs, j'ai partout où cela était possible et nécessaire fait la réduction des concentrations et des unités et rassemblé le tout en un même tableau.

Il n'y avait du reste que quelques cas isolés où cette comparaison était possible, attendu que trop peu de fortes concentrations avaient été étudiées à haute température. Ceci résulte surtout des tracés graphiques joints à mon travail (Pl. IX), dans lesquels j'ai reproduit les résultats des travaux antérieurs.

---

[1]) Comme je donne exactement la concentration des solutions, ceci pourrait encore se faire, à condition que l'on dispose d'une méthode convenable.

[2]) *Wied. Ann.* Bd. 6, p. 13.

[3]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. V, p. 250.

Quand tout ceci fut achevé, j'essayai de résoudre le deuxième problème, et je déterminai la conductibilité à une concentration déterminée (5% environ), et aux températures les plus différentes entre 15° et 200°. Au-dessus, les mesures donnèrent des résultats incertains à cause du verre dissous et peut être aussi des petites bulles d'air qui prenaient naissance dans le liquide. Je ne pouvais en effet que difficilement faire le vide dans les tubes d'expérience (voir plus bas). En admettant qu'il y ait eu de petites bulles d'air, on expliquerait que la résistance ne fut presque pas un seul instant constante, malgré qu'il en fût ainsi pour la température. Aussi n'ai-je pas porté dans les tableaux les résultats de ces déterminations.

II. Difficultés des expériences.

A. Conductibilité des vases à haute température.

Afin d'éliminer la conductibilité des vases je déterminai la résistance d'un vase vide à la température à laquelle je me proposais de déterminer la conductibilité des solutions. La résistance fut trouvée si grande à 380° que l'on pouvait négliger la conductibilité.

B. Conductibilité de l'eau employée.

La conductibilité de l'eau est due à deux causes: la conductibilité propre, résultant d'une ionisation très faible, et les impuretés qu'elle renferme. La conductibilité propre n'a pas besoin d'être éliminée, attendu que, ainsi que je l'ai déjà dit, c'était la conductibilité spécifique de la *solution*, c'est-à-dire l'eau aussi bien que le sel, que je voulais mesurer.

Il en est autrement des impuretés. Heureusement la faible conductibilité de l'eau montra qu'elle était assez pure, de sorte que je crus pouvoir négliger les impuretés sans erreur notable; d'autant plus que j'opérai toujours avec des solutions fortement concentrées, et que l'erreur due aux impuretés ne devient nuisible que si la dilution est forte.

C. Dissolution du verre à haute température et modification qu'elle produit dans la conductibilité de la solution.

Le moyen qui paraît tout indiqué pour vaincre ce nouvel obstacle est de répéter les déterminations dans l'ordre inverse, c'est-à-dire, quand la température la plus élevée est atteinte, de redescendre vers les basses températures. Ce procédé a déjà été appliqué par M. P. Sack [1]).

Les expériences montrèrent qu'aux températures inférieures à 200° la solubilité du verre est négligeable, à condition que le vase ait servi quelques fois à cette température. J'obtins alors en effet, même avec les solutions les plus diluées, les mêmes résultats avant et après l'action de la chaleur. Quant à ce qui se dissout à des températures plus élevées, on n'a guère à s'en occuper puisque la concentration est alors très forte.

D. Dilatation du vase à haute température et changement de capacité qui en résulte.

La forme du vase était toujours pour la plus grande partie, et parfois complètement, celle d'un tube. Or la capacité de résistance est directement proportionnelle à la résistance, et par conséquent directement proportionnelle à la longueur du tube; elle est inversement proportionnelle à la section. Soit x le coëfficient de dilatation linéaire du verre; on a donc, pour la capacité de résistance à la température t:

$$k_t = \frac{k_{18}\,\{1 + t - 18)\,x\}}{\{1 + (t - 18)\,x\}^2} = \frac{k_{18}}{1 + (t - 18)\,x}$$

k_{18} étant la capacité de résistance à 18°.

Cette correction est très petite pour une différence de température relativement petite; mais quand on a affaire, comme dans les présentes expériences, à des différences de température de 350°, il m'a semblé que son influence ne saurait être négligée. Aussi ai-je toujours fait usage de la capacité de résistance ainsi corrigée.

---

[1]) *Wied. Ann.* Bd. 43, p. 216.

III. Appareils employés.

A. Vases à électrodes et manière de les remplir.

Je me servis de modèles divers suivant que les circonstances le réclamaient. Les faibles concentrations, encore homogènes à température ordinaire, ont été déterminées dans le vase fig. 1 Pl. V.

Les deux électrodes de platine, formées d'une seule pièce, ayant chacune une surface de 3 cm.^{2} environ, étaient plongées jusque *a* dans le liquide. Elles étaient maintenues exactement en place par deux gouttes d'émail *e* et dépassaient deux bouchons de caoutchouc *s* de manière à pouvoir être aisément reliées par une borne aux fils conducteurs, épais de 3 mm. [1]).

Pour les concentrations encore homogènes vers 50°, je me servis d'un vase tel que celui représenté fig. 2 Pl. V. Le nitrate de potassium et l'eau furent introduits dans l'ampoule *b* renversée. L'extrémité *a* de celle-ci fut fermée par un bouchon à très étroite ouverture, et l'ampoule fut chauffée au bain-marie jusqu'à ce que le sel fut dissous. En inclinant et agitant prudemment, le liquide fut amené dans les deux branches; puis le tube fut fermé par un bouchon à tube capillaire, renversé de nouveau et plongé dans un bain d'huile. En chauffant on peut faire sortir un peu d'air par le tube capillaire; par le refroidissement, un peu d'huile peut pénétrer dans l'ampoule; mais ceci est même un avantage, puisqu'alors l'évaporation est empêchée. Les électrodes de platine étaient beaucoup plus petites, mesurant chacune environ $^1/_2$ cm.^{2}, et furent fixées au verre au moyen d'émail. Ainsi construit, l'appareil servit à l'étude de quelques concentrations. Je n'osais pas en effet au début me servir de tubes scellés, puisqu'ils sont relativement minces et que je craignais des explosions. Plus tard je devins plus entreprenant et je les scellai immédiatement après le remplissage. Je pus maintenant chauffer bien plus fort sans avoir d'évaporation à redouter. Je confectionnai les tubes en verre plus épais, afin de diminuer les dangers d'explosion. Cependant pour opérer à forte concentration, je sentis le besoin d'un appareil permettant un remplissage plus facile des deux branches. En effet, l'air ne s'échappait pas assez vite lors du remplissage, et plus

---

[1]) Le tube entier plongeait jusque *b* dans le liquide du thermostat.

d'une fois il arriva que le sel (comme je devais retirer le tube du bain-marie) cristallisait, en suite des fortes secousses et du refroidissement, avant même que le tube ne fut complètement rempli; toutes mes peines avaient donc été inutiles.

Il me fallait donc un récipient dans lequel le sel pourrait être dissous dans l'eau sous pression, et où la solution homogène pourrait être chassée, par un mouvement rapide, dans la partie renfermant les électrodes de platine. Après bien des essais infructueux, je réussis enfin à confectionner un tube répondant à tous les points de vue aux conditions requises; c'est le tube représenté fig. 3, Pl. V. Les électrodes ont été de même scellées au verre. Le sel et l'eau s'introduisent dans l'ampoule *b* par le tube *c*, que l'on ferme ensuite à la lampe; on chauffe le tout au bain d'huile à une température quelconque, et quand le sel est complètement dissous, on retourne le tube de 90°, après quoi le liquide remplit la portion ombrée dans la figure. On ramène alors le tube à sa position initiale, de manière que le liquide s'élève dans les deux branches jusqu'au dessus des parties rétrécies. Tout cela ne dure qu'un instant, et put être réalisé même à une température de 280°. Afin de diminuer un peu la pression, je chauffai le tube encore ouvert à 95°, et le fermai à la lampe immédiatement après. Je n'osais pas y faire le vide, de peur d'évaporation, car une évaporation légère pouvait, à cette forte concentration, sensiblement modifier cette dernière.

Il y eut un seul cas où l'appareil fut en défaut, ce fut lorsqu'il s'agissait de déterminer la conductibilité du sel fondu. Il me fut impossible de tourner l'appareil de 90° sans le retirer un instant du thermostat (un grand bain de paraffine); or, comme on pouvait s'y attendre, la paraffine s'enflamma au contact de l'air. Je modifiai légèrement l'appareil, de manière qu'il ne fût plus nécessaire de le tourner; la forme nouvelle est représentée fig. 4, Pl. V. Ce tube ne peut évidemment plus servir à l'étude de mélanges qui ne deviennent homogènes qu'à température élevée; mais il est parfaitement approprié à l'étude du sel pur. Le nitrate de potassium fut introduit par le tube *e* dans l'ampoule *b*; puis le vide fut fait dans l'appareil et celui-ci fermé à la lampe. En *d* il y a un rétrécissement grâce auquel le sel, avant la fusion, ne peut atteindre les électrodes. Ceci doit en effet être soigneusement évité, parce qu'autrement dans le tube capillaire *e* apparaissent des bulles d'air qu'il n'y a presque plus moyen de chasser. Aussitôt que la température de

fusion est atteinte, le sel coule lentement le long de l'électrode, et s'élève dans le tube capillaire incliné *e*, tandis que l'air raréfié peut s'échapper par le tube *f*.

Quant aux récipients destinés à servir à haute pression, j'ai essayé toutes les formes qui me semblaient appropriées, et toutes les espèces de verre que j'avais à ma disposition. Mais ni le verre peu fusible ni le verre très fusible, rien ne réussit; les meilleurs souffleurs d'une grande verrerie ont pu réaliser mes vœux les plus hardis, tant pour la forme que pour l'épaisseur des tubes; mais ceux-ci éclatèrent tous sans exception. Ce qui me donna les meilleurs résultats, ce fut un tube de la forme représentée fig. 5. L'orifice avait 2 mm. de largeur; l'épaisseur du verre était de 5 mm. Les électrodes de platine étaient soudées au verre au moyen d'émail, parfois aussi immédiatement soudées dans le verre. J'ai pu avec ce dispositif obtenir des températures de 200°, même une fois 245°, mais je restais donc encore de beaucoup en deçà de la température critique. La rupture de tubes si épais doit être attribuée aux actions combinées de la chaleur et de la pression. Ils résistent parfaitement à l'un de ces deux facteurs isolés, car quand je les compare aux tubes dont on se sert dans l'appareil de CAILLETET pour la compression des gaz, une pression de 200 atmosphères doit être peu de chose pour ces tubes. Aussi ai-je pu les chauffer aisément jusque 400°, sans liquide, sans qu'un seul se cassât. Tous les essais que j'ai faits, ayant pour but d'obtenir de plus hautes températures, aux faibles concentrations, dans des récipients de métal, avec de l'asbeste comme matière isolante, doivent être considérés comme n'ayant pas réussi; et je n'en parlerai donc plus.

B. Thermostat (fig. 7, Pl. VI).

Pour les faibles concentrations, je me suis servi, dans le cas du vase de la fig. 1, comme thermostat d'un bain-marie consistant en une cuve de cuivre de 20 × 9 × 16 cm.

Cette cuve reposait sur un support de fer au milieu d'une autre cuve de cuivre, dont chacune des dimensions était plus grande de 3 cm. Tout autour, il y avait un manteau d'asbeste, et le tout était placé sur un solide support de fer, au-dessous duquel se trouvaient des brûleurs de Bunsen. L'appareil entier était de nouveau enveloppé d'un manteau d'asbeste. Dans la cuve du milieu plongeaient deux thermomètres, que l'on comparait entre eux. L'un touchait le vase à électrodes, l'autre en

était aussi éloigné que possible. La température fut supposée constante quand les deux thermomètres eurent indiqué la même température pendant quelques minutes. Les thermomètres étaient maintenus par des bouchons d'asbeste dans les couvercles des deux cuves de cuivre, et furent observés à distance au moyen d'une lunette. J'eus à faire des corrections pour la partie dépassant le thermostat; je me servis à cet effet du tableau de RIMBACH [1]), que je complétai par interpolation pour chaque température.

Afin de déterminer la température du milieu ambiant, je suspendis un troisième thermomètre au-dessus de l'appareil, entre les deux thermomètres du thermostat. Les fils conducteurs (en cuivre rouge de 3 mm. d'épaisseur) traversaient également les couvercles et étaient isolés au moyen de bouchons d'asbeste. Leur résistance totale avait été déterminée d'avance et il en fut tenu compte. Le vase interne et le vase externe renfermaient chacun un agitateur mécanique [2]) qui, aussi longtemps que la température n'était pas constante, fut maintenu en mouvement. Aussitôt que la température était devenue constante, l'appareil était arrêté, et je procédais aux observations. Je me proposais de déterminer dans le même récipient la résistance du même liquide, successivement à des températures variées; je ne pouvais donc faire usage de thermorégulateurs. Je pus cependant réaliser une température quelconque en laissant brûler les lampes jusqu'à ce que la température désirée fût atteinte; après quoi, quand il s'agissait d'une basse température, les lampes étaient complètement éteintes, et en partie éteintes quand il fallait conserver une température plus élevée. Puis l'agitateur était mis en mouvement jusqu'à indication constante des thermomètres. Si maintenant les agitateurs étaient arrêtés, les thermomètres restaient aux basses températures (au-dessous de 100°) constants pendant plus de dix minutes. Aux hautes températures cela durait naturellement moins longtemps, mais toujours assez longtemps pour que l'on pût faire, avec deux arrêts, trois observations successives, qui devaient être concordantes. Chaque observation ne réclamait que quelques secondes.

Dans les expériences avec un tube tel que celui de la fig. 2, le thermostat fut disposé de la même manière, avec cette seule différence que je me servis d'huile au lieu d'eau. L'expérience m'apprit que quand

---

[1]) *Berl. Ber.* Bd. 22, p. 372.

[2]) Non représenté dans la figure.

on fait usage d'huile la cuve interne peut être supprimée sans inconvénient, et qu'en même temps la température devient plus rapidement constante, tout en restant aussi longtemps à la même hauteur pourvu qu'on n'agite pas. Sous cette dernière forme, le même thermostat servit aussi aux autres expériences. Toutefois aux hautes températures (jusqu'à 300°) les vapeurs d'huile devinrent très désagréables, et quand je remplaçai l'huile par de la paraffine à point de fusion élevé (75°) dans le but de réaliser des températures plus élevées (390°) les vapeurs devinrent encore plus insupportables, si bien que je dus faire construire audessus du thermostat une cheminée à bon tirage. A cause des dangers d'explosion tout l'appareil était placé derrière une glace épaisse, encadrée et suspendue à deux cordes bien solides. Cet écran se déplaçait sans peine dans toutes les directions.

Comme la paraffine ne se liquéfiait qu'à 75°, le tube fut chauffé d'avance dans un bain d'huile de mêmes dimensions que le thermostat. Quand la température fut sensiblement celle de la paraffine fondue, le tube fut rapidement transporté dans le thermostat.

C. Thermomètres.

Comme étalon, je me servis d'un thermomètre de — 2 à 100°, divisé en $^1/_{10}$°. Tous les autres thermomètres furent comparés à diverses reprises à celui-ci, qui à son tour fut comparé à un instrument contrôlé par l'Institut météorologique d'Utrecht.

Pour les températures inférieures à 150° j'employai trois séries chacune de deux thermomètres, respectivement de 15°—60°, de 60°—105° et de 105°—150°. Je les avais fait spécialement construire pour cet usage. Ils étaient divisés en $^1/_{10}$°, tandis que $^1/_{100}$° se laissait aisément apprécier. Ces thermomètres furent avec le plus grand soin comparés entre eux et avec mon étalon, dans un thermostat où était introduit en même temps un thermorégulateur de Reichert, permettant un parfait réglage. Pour les températures supérieures à 150° je me servis de deux thermomètres à mercure, remplis d'azote et divisés en $^1/_1$°, et permettant d'apprécier $^1/_{10}$°. Sur ce thermomètre, je pus lire les températures jusque 400°.

Les points fixes suivants furent déterminés à diverses reprises pour ces thermomètres [1]):

---

[1]) Ostwald, Hand. u. Hilfsb., p. 54.

le zéro dans la glace fondante
100° par l'ébullition de l'eau
217,9° „ „ „ la naphtaline
382° „ „ „ l'anthraquinone.

Dans ces trois dernières déterminations il fut tenu compte de la hauteur barométrique, suivant les formules suivantes:

point d'ébullition de l'eau	100—(760—p) 0,0370
„ „ „ la naphtaline	217,9—(760—p) 0,0594
„ „ „ „ l'anthraquinone	382—(760—p) 0,0753;

où p représente la hauteur barométrique en mm. [1]). De plus, ces thermomètres furent encore comparés entre eux dans de la vapeur de diphénylamine bouillante. Cette dernière avait un point d'ébullition très constant, mais plus bas de ± 4° à ce que l'on rapporte ordinairement (peut-être n'était-elle pas absolument pure). Aussi ne m'en suis-je servi que pour observer si les thermomètres variaient au voisinage de cette température. Dans la détermination de ces points fixes, j'eus soin que les thermomètres plongeassent complètement dans la vapeur.

D. Source du courant primaire.

Cette source consistait en huit piles Fleischer de 16 cm. de hauteur, que l'on pouvait accoupler à volonté par quatre ou par huit. Entre les piles et la bobine d'induction était intercalé un rhéostat, permettant d'introduire peu à peu une résistance de 111 ohms., montant régulièrement de $^1/_{10}$ ohm. J'étais certain de pouvoir régler ainsi parfaitement l'intensité du courant; un réglage nécessité par le galvanomètre de vibration.

E. Appareil d'induction pour le téléphone avec interrupteur.

Celui-ci avait, suivant le précepte de Kohlrausch, un noyau de fer massif de 16 mm. de section et 100 mm. de longueur [2]). Les recommandations relatives au nombre de tours de spire et aux résistances des

---

[1]) Les données pour le calcul de ces formules ont été empruntées à Nernst et Hesse, Siede u. Schmelzp. pp. 9 et 122.

[2]) *Wied. Ann.*, Bd. 11, p. 654.

fils primaire et secondaire, ainsi qu'au nombre des interruptions, sont assez contradictoires, de sorte que j'ai dû chercher par tâtonnement les dispositions les plus favorables. Voici ce qui me donna les meilleurs résultats: tout autour du noyau de fer massif un fil primaire de 0,8 mm. en six couches d'environ 600 spires avec une résistance de 1,8 ohm. Le fil secondaire de 0,4 mm., deux fois couvert de soie, était enroulé en deux bobines, l'une de 1500 et l'autre de 1200 spires. Ces deux bobines pouvaient être employées séparément et simultanément: mises bout à bout elles avaient une résistance totale de 38 ohms. L'appareil était muni comme interrupteur d'un marteau de Neef à oscillations très rapides. L'interrupteur et l'appareil d'induction étaient installés dans une chambre séparée.

F. Appareil d'induction pour le galvanomètre de vibration avec interrupteur à corde.

Comme le galvanomètre de vibration avait une résistance de beaucoup supérieure à celle du téléphone, il me fallait également un appareil d'induction à fil secondaire relativement beaucoup plus long. Un appareil à fil primaire de 1,3 ohm et fil secondaire de 200 ohms me donna les meilleurs résultats. Le noyau de fer et le fil secondaire pouvaient être poussés plus ou moins loin dans l'intérieur du fil primaire, ce qui constitue un grand avantage. Au début, je me servis de cet appareil en y adaptant un interrupteur de Neef, muni de toutes les dispositions propres à produire un nombre déterminé d'interruptions par seconde. L'intensité du courant avait cependant ici une grande influence. Ce qui me rendit de grands services, c'est que l'intensité du courant put être réglée par le rhéostat cité plus haut. Mais cela finit cependant par donner trop d'embarras, parce que les piles Fleischer, chaque fois qu'elles avaient été en repos pendant quelque temps, donnaient une intensité trop forte du courant. Je me décidai donc, ainsi que M. Rubens, à me servir d'un interrupteur à corde de Wien. Cet appareil fut construit d'après les indications de son inventeur [1]). Au lieu d'un fil de fer, j'employai un fil d'acier, attendu que celui-ci donnait mieux qu'un fil de fer, que j'essayai d'abord, un même son continu. Le fil d'acier avait

---

[1]) *Wied. Ann.*, Bd. 44, p. 683.

1 mm. d'épaisseur et 1 m. de longueur. L'électro-aimant était une barre de fer doux de 10 cm. de longueur et 1 cm. d'épaisseur. Une pièce polaire séparée pouvait être rapprochée de la corde sonore au moyen d'une vis. Le fil de l'électro-aimant était en cuivre couvert de soie; il avait 0,8 mm. d'épaisseur et avait une résistance de 3 ohms. L'électro-aimant était actionné par une batterie spéciale de 3 piles Daniell de 24 cm. de hauteur [1]). La modification de l'interrupteur, imaginée ou tout ou moins employée par M. RUBENS [2]), fut essayée mais abandonnée. Je conservai dont les contacts à mercure. Les étincelles de l'extra-courant étaient à peine perceptibles après adjonction d'un circuit secondaire d'environ 100 ohms. Cet excellent appareil fonctionna parfaitement pendant des heures entières sans aucun accroc.

G. Pont de Wheatstone (fig. 8, Pl. VII).

Comme il résulte clairement de la figure, quand on presse le bouton K le courant, partant de la batterie B', atteint en *i* une plaque de cuivre, qu'il quitte en *m* et *n* pour se diviser en les deux branches P et Q. Il rentre en *k* et *l* dans l'appareil pour en ressortir en *h*. Quand on presse le bouton K" le galvanomètre est intercalé dans le circuit, entre *k* et *l*. Des chevilles *a*—*g* permettent d'intercaler entre *kh* et *lh* diverses résistances

$$w' = w'''' = 96 \text{ ohms}$$
$$w'' = w''' = 9{,}6 \text{ ohms.}$$

Qnand on retire les chevilles *d* et *e*, le courant traverse quatre fils tendus de maillechort d' d'' d''' d'''', d'une longueur de 50 cm. chacun, dont une partie quelconque peut être isolée à volonté au moyen des contacts glissants s' s''. Juxtaposés deux à deux, ces fils ont un peu plus d'un ohm de résistance. Désignons par A et B les branches *kh* et *lh*. Nous aurons, quand le galvanomètre ne décèle plus aucun écart: A : B = P : Q.

Sous cette forme, l'appareil fut employé pour la détermination des résistances (voir plus bas). Le galvanomètre G était un galvanomètre à miroir très sensible avec système d'aiguilles astatiques; il était muni du

---

[1]) Le courant se réglait au moyen d'un petit rhéostat.

[2]) *Wied. Ann.* Bd. 56, p. 35.

dispositif suivant, permettant de varier les résistances depuis $^3/_{16}$ jusque 48 ohms, suivant que les diverses observations rendaient nécessaire dans l'intérêt d'une mise au point bien exacte.

Les tours de spire étaient formés de 16 bobines, que l'on pouvait employer en série ou en dérivation. Chacune de ces bobines avait une résistance de 3 ohms (le fil étant en cuivre, de haute conductibilité, épais de 0,25 mm., et couvert de soie blanche). Il était donc facile d'obtenir $^3/_{16}$; $2 \times {}^3/_8 = {}^3/_4$; $4 \times {}^3/_4 = 3$; $8 \times {}^3/_2 = 12$ et $16 \times 3 = 48$ ohms.

H. Résistances de comparaison.

Je me servis de quatre boîtes de résistance à décades $10 \times {}^1/_{10}$; 10×1; 10×10 et 10×100 ohms; puis une boîte de 10×1000 ohms, disposée de la manière ordinaire, par conséquent avec 10 chevilles; enfin deux petites résistances, formées de deux fils tendus, d'un peu de plus de $^1/_{10}$ et 1 ohm, avec contacts glissants. Ceux-ci se laissaient déplacer sur une longueur de 50 cm., tandis qu'un demi mm. se lisait sans la moindre peine.

J'ai fait construire ces diverses boîtes de résistance suivant mes dessins et j'y adaptai moi-même les résistances. Ces dernières, sauf celles avec contacts glissants, furent fabriquées en maillechort enveloppé de fil de soie. Les mesures pour la construction des résistances furent faites au moyen du pont de Wheatstone fig. 8, et ceci exclusivement par substitution dans la branche Q, tandis que les branches A, B et P furent construites de longueur à peu près égale. Ces mesurages furent faits avec le plus grand soin. Un millième de la résistance à mesurer s'observait sans difficulté aucune, et la précision des boîtes est donc très grande. Quant aux dix résistances de 1000 ohm, je me proposais au début de les enrouler, sur le conseil de KOHLRAUSCH [1]), suivant la méthode de CHAPERON [2]), attendu que des résistances enroulées bifilairement ne donnent pas de minimum pur [3]). Cependant, l'enroulement suivant CHAPERON fut reconnu très difficile sans avoir recours à des moyens extraordinaires, si bien que je dûs y renoncer. Je m'y décidai d'autant

---

[1]) *Wied. Ann.*, Bd. 49, p. 234.

[2]) *Compt. rend.* T. 108, p. 799.

[3]) BOUTY et FOUSSEREAU. *Journ. de phys.* T. IV.

plus aisément que, suivant M. KOHLRAUSCH (l. c.), de longs fils de résistance enroulés bifilairement donnent un minimum très suffisant, à condition d'être composés de plusieurs fils séparés (chacun de 1000 ohms). D'ailleurs, suivant les indications de M. ELSAS [1]), je me servis pour ces résistances de milliers d'ohms, d'un fil de $^1/_{10}$ mm.; enfin, grâce au galvanomètre de vibration de RUBENS, dont j'espérais pouvoir me servir, de faibles capacités électrostatiques devaient avoir peu d'influence et pouvaient d'ailleurs être corrigées par un condensateur. Cette dernière correction était suffisante.

I. Condensateur.

Afin de compenser les capacités électriques nuisibles [2]), j'ajoutai à l'appareil des condensateurs variables, tant à la branche de comparaison qu'à la branche électrolyte. Je préférai le dispositif conseillé par M. E. MALTBY [3]) à celui de KOHLRAUSCH [4]) parce qu'il est plus simple et permet un réglage encore plus exact.

Ce condensateur se composait, comme on le voit fig. 6, Pl. V, d'un fragment de feuille d'étain *B*, reposant sur une plaque d'ébonite *E*, et recouvert de papier paraffiné *P*. Deux lourdes pièces plates de cuivre $K_, K_{,,}$ peuvent glisser, mues par deux poignées d'ébonite $H_, H_{,,}$, d'une quantité plus ou moins grande sur le papier paraffiné recouvert d'une feuille d'étain, ce qui permet de modifier à volonté la capacité des condensateurs.

La feuille d'étain *B* est reliée à *i* (fig. 10), les pièces $K_,$ et $K_{,,}$ sont reliées à *k* et *l*.

K. Antipolariseurs (fig. 9. Pl. VI).

Je désigne sous ce nom les petits appareils bien simples auxquels je dois d'avoir réussi à obtenir un minimum dans le téléphone. Ils furent adoptés sur le conseil de M. NERNST [5]), et faits de calibre différent, sui-

---

[1]) *Wied. Ann.*, Bd. 42, p. 171; Bd. 44, p. 678.

[2]) *Wied. Ann.* Bd. 49, p. 249; *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. XV, p. 126.

[3]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. XVIII, p. 139.

[4]) *Wied. Ann.* Bd. 56, p. 182.

[5]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. IV, p. 854: „....eine Zelle von variabeler Polarisation.... (eine mit Schwefelsäure von maximaler Leitfähigkeit gefüllte

vant que le nécessitait la superficie des électrodes de platine. Le dispositif s'écarte quelque peu de celui de M. Nernst et est bien plus simple que la méthode indiquée par M. Kohlrausch [1]), celle où l'on se sert de „Tauch-electroden". Je me servis simplement de deux bandes de platine (tantôt étroites tantôt larges, parfois même des fils minces), soudées l'une à l'autre à distance fixe au moyen d'émail. Ces bandes reçurent une position fixe dans le circuit, et un petit tube rempli d'un liquide quelconque (je me servis de même que M. Nernst d'acide sulfurique de conductibilité maxima) pouvait être déplacé par l'intermédiaire d'une vis micrométrique; une partie plus ou moins grande de la surface des électrodes plongeait ainsi dans le liquide. Sur la planchette qui supporte le tube, un index se déplace le long d'une échelle, et permet d'observer aisément la résistance introduite dans le circuit par l'antipolariseur, à condition que l'on ait calibré d'abord l'appareil. Ceci se fait de la manière indiquée par M. Kohlrausch pour les électrodes plongeantes, et surtout très bien avec un liquide mauvais conducteur. Je me servis à cet effet d'une solution très diluée, dont la conductibilité était 800 fois plus petite que celle de l'acide sulfurique. Dans le cas le plus simple, l'antipolariseur à acide sulfurique avait une résistance de 3,64 ohms; d'ordinaire cependant celle-ci n'était que de 0,25 ohm, et parfois même seulement de 0,09 ohm.

L. Galvanomètre de vibration.

Sauf quelques modifications, ce galvanomètre était disposé comme celui de M. Rubens [2]). Au lieu d'aimants ordinaires, je me servis d'électro-aimants actionnés par une batterie spéciale.

L'usage d'électro-aimants, outre l'avantage d'une aimantation plus forte, me procura encore celui d'une meilleure construction de l'appareil. On voit par la fig. de M. Rubens que dans son galvanomètre, les courants alternatifs renforcent chaque fois deux pôles de divers aimants, tandis que les autres pôles sont affaiblis. D'après ma manière de con-

---

Zelle die eine grosse feste und kleine verschiebbare Electrode besass).... ermöglichte es, mit einem Widerstandsgefäss, das blanke Platinelectroden von 2 cM.^{2} Oberfläche besass und mit einer Brücke und einem Widerstandskasten in der gewöhnlichen Weise geschaltet war, ein ausgezeichnetes Minimum zu erhalten".

[1]) *Wied. Ann.*, Bd. 56, p. 184; Bd. 51, p. 347.

[2]) *Wied. Ann.*, Bd. 56, p. 30.

struire l'appareil, les pôles d'un même aimant sont au contraire renforcés, et ceux d'un autre aimant affaiblis. Les quatre bobines des électro-aimants étaient placées en série et avaient une résistance totale de 15,2 ohms. Les bobines du téléphone pouvaient être employées ou en série ou en dérivation. Chacune d'elles avait une résistance de 50 ohms, de sorte que la résistance totale correspondante était $\frac{50}{4} = 12,5$; $\frac{50}{2} \times 2 = 50$ et $50 \times 4 = 200$ ohms. Je fis toujours usage de la résistance qui correspondait le mieux à celle qu'il s'agissait de mesurer. En effet, je m'aperçus bientôt que c'est ainsi qu'on réalise la plus grande sensibilité.

L'image d'une fente lumineuse fut réfléchie sur un miroir argenté sur sa face antérieure et observée par une lunette grossissant vingt fois, munie d'un oculaire micromètre de Zeiss. On pouvait en moyenne mesurer sans peine aucune une différence de $^1/_{4000}$ de la résistance totale, à condition que l'on se servît d'un fil à enroulement bifilaire. Tout joyeux de cet excellent résultat, j'essayai à l'instant même de mesurer la résistance d'un électrolyte. Mais ma déception fut grande quand je m'aperçus que l'appareil ne pouvait ici rendre aucun service. Une différence de $^1/_{100}$ était à peine sensible, et il ne pouvait nullement être question d'un minimum proprement dit. Je dois avouer, pour expliquer tout ceci, que les électrodes de platine étaient relativement petites, quoique plus grandes que celles dont je me proposais de faire usage dans mes expériences ultérieures. Je n'avais d'ailleurs pas encore d'antipolariseurs à ma disposition. S'il en avait été ainsi, je n'aurais probablement pas été aussi découragé; mais il me fallut bien, après une semaine de vains efforts, renoncer à réaliser mon projet, et jamais je n'ai eu plus de regret qu'un appareil auquel j'avais consacré un mois entier de travail, sans marchander ni les peines ni les frais, refusât de fonctionner. A bout d'espoir, j'eus de nouveau recours au téléphone ordinaire, un modèle „Ader" de 12 ohms de résistance, que j'avais choisi comme le meilleur parmi divers autres appareils. Au début je n'obtins que des résultats assez peu satisfaisants, malgré que j'eûs soigneusement platiné les électrodes de platine; ces électrodes étaient évidemment trop petites, mais je ne pouvais me servir de plus grandes. Enfin, comme je l'ai déjà dit, j'intercalai dans le circuit un antipolariseur, et l'on a vu avec quel résultat. Quand les expériences avec le téléphone étaient déjà en partie terminées, je me décidai à essayer encore une fois le galvanomètre de vibration, et je

m'aperçus qu'en effet cet appareil donnait environ le même degré de sensibilité que le téléphone. Cependant il ne valait guère mieux que ce dernier, et lui était de beaucoup inférieur au point de vue de la simplicité des manipulations. Le téléphone ordinaire conduit d'ailleurs plus rapidement au but, car le son permet, avec quelque exercice, de reconnaître ce qui réclame encore quelque amélioration : de la résistance, la capacité ou la polarisation. C'est ce qu'avait déjà reconnu M. NERNST [1]). Je renonçai donc définitivement au galvanomètre de vibration, et je fis toutes les expériences ici décrites au moyen du téléphone ordinaire. Je conseille à quiconque se propose de travailler sur ce domaine, de s'assurer par expérience de la grande valeur du téléphone comme appareil minimum. J'aurais aimé, ainsi que le conseille Lord RAYLEIGH [2]), essayer un téléphone de plus grande résistance, mais je n'en avais pas à ma disposition. Le minimum était d'ailleurs si prononcé, qu'il ne réclamait pas de sensibilité plus grande.

IV. SUBSTANCES EMPLOYÉES.

A. Eau.

Je me servis d'eau distillée du commerce, que je redistillai dans un ballon de verre, sous pression inférieure à celle de l'atmosphère. J'introduisis dans le ballon un peu de $Ca(OH)_2$, pour retenir l'acide carbonique. Je m'aperçus que cette eau n'avait que fort peu ou point d'a-

---

[1]) *Zeitsch. f. physik. Chem.* Bd. XIV. p. 655 „...ein geübes Ohr hört aus dem Minimumgeräusch leicht heraus wo noch zu corrigieren ist; ein Knistern deutet auf Ungleichheit der Capacitäten, ein Summen auf eine solche der Widerstände, und ungleichartige Klangfarbe zu beiden Seiten des Minimums warnt vor Polarisation. Nur wenn alle diese Factoren abgeglichen sind (bezw. der letzte durch hinreichende grosse Electroden zur Bedeutungslosigkeit herabgedrückt ist) schweigt das Telefon absolut und zwar für Schwingungen der verschiedensten Tonhöhe. Der Einfluss einer Unsymmetrie bezüglich der Widerstände ist unabhängig von der Frequenz; derjenige bezüglich der Polarisation nimmt ab mit der Frequenz der Wechselströme, wie aus den Versuchen und Rechnungen von KOHLRAUSCH und OBERBECK hervorgeht.

[2]) *Phil. Mag.* vol. 38, p. 285.

vantages sur de l'eau distillée sous pression ordinaire dans un ballon de verre avec réfrigérant d'étain pur. Je renonçai donc à la distillation fastidieuse sous la trompe. L'eau ainsi obtenue avait une conductibilité d'environ $1{,}4 \times 10^{-6}$; elle était donc suffisamment pure, puisque, pour les raisons précédemment indiquées, je n'avais nullement l'intention d'étendre les recherches aux fortes dilutions.

B. Nitrate de potassium.

Le sel fut commandé „chimiquement pur pour l'analyse" à une fabrique de produits chimiques et deux fois recristallisé (la deuxième fois avec cristallisation interrompue); l'eau mère fut enlevée à la trompe sur un cône de platine, et le sel desséché dans une étuve à 120°. Puis la matière fut introduite dans un exsiccateur à acide sulfurique, où elle fut conservée. La méthode de KRAUCH [1]) ne décela plus la moindre trace d'impuretés.

V. MARCHE DES EXPÉRIENCES.

A. Préparation des solutions.

Comme liquide au moyen duquel je déterminerais la capacité de résistance des divers vases, je pris une solution de KNO_3 de concentration telle, que sa résistance spécifique pût être calculée d'après les résultats de M. KOHLRAUSCH. C'est en même temps la concentration dont je me proposais d'étudier la résistance spécifique aux températures élevées. Je profitais ainsi de l'avantage très réel de connaître par le fait même la capacité de résistance des vases employés, à condition que la détermination eût été faite également à basse température. Cette solution fut exclusivement obtenue par pesée, et conservée à l'obscurité, dans un flacon bien clos. Quand j'avais besoin de prendre un peu du contenu, je n'y procédais qu'après avoir bien secoué; et j'avais soin de ne laisser

[1]) C. KRAUCH. Die Prüfung der chem. Reag. auf Reinh.

le flacon ouvert que le temps le plus court possible. Les expériences terminées, je redéterminais la résistance dans le même récipient, et je m'assurais ainsi qu'elle était restée absolument la même. Pour me procurer les autres solutions, qui furent examinées dans le tube fig. 1, je tarai un gobelet en verre d'Iéna, j'y pesai une certaine quantité de KNO_3, et j'y laissai couler, d'une burette divisée en $^1/_{10}$ cm.^{3}, la quantité d'eau calculée pour obtenir la concentration voulue. Puis je pesai de nouveau. Le tube fut nettoyé à quelques reprises avec le liquide et finalement rempli. Les autres solutions furent toujours préparées dans les tubes de résistance eux-mêmes. Après un soigneux lavage, ces tubes furent nettoyés plusieurs fois à l'eau distillée et puis deux fois à l'alcool de 96°. Je desséchai à température modérée, sous la trompe, pesai après refroidissement, j'introduisis KNO_3, puis pesai de nouveau. J'ajoutai ensuite la quantité d'eau calculée, en la laissant couler d'une pipette graduée, je pesai encore une fois, et je fermai ou soudai à la lampe, comme on en trouve la description plus haut à propos des tubes de résistance.

Toutes les pesées ont été faites sur une balance sensible à $^1/_{10}$ mgr., et au moyen de poids minutieusement examinés d'avance.

B. Mesure de la résistance à diverses températures.

Quand le tube rempli eût été placé dans le thermostat, de la manière indiquée à propos de la description des appareils, et que la température fût devenue constante, je déterminai la résistance au moyen du pont de Wheatstone et des autres appareils, suivant le schéma fig. 10. La résistance à mesurer était intercalée dans la branche P; les résistances de comparaison décrites ci-dessus, savoir W″ et W‴, ainsi que l'antipolariseur U, dans la branche Q.

L'interrupteur à corde S est actionné par la batterie B‴, après la fermeture de K⁗. Le courant primaire de la batterie B″ réglé par le rhéostat W′, fermé par K‴ et interrompu par S, fait naître en I un courant d'induction. Ce dernier pénètre par *i* et *h* dans le pont (les lettres *i*, *k*, *h*, *l*, *m*, *n* ont la même signification que dans la fig. 8).

Le condensateur C est, comme on le voit dans la figure, relié à *i*, *h* et *l*. OT est le galvanomètre de vibration, dont les électro-aimants, après fermeture de K, sont actionnés par la batterie B⁗, tandis que les

quatre bobines du téléphone reçoivent le courant, au sortir du pont, par l'intermédiaire des bornes *k* et *l*. Tel est le dispositif, quand nous faisons usage du galvanomètre de vibration. Mais, comme il a déjà été dit, tous les résultats ici mentionnés ont été obtenus en observant au moyen d'un téléphone ordinaire, remplaçant le galvanomètre susdit. En même temps l'interrupteur à corde était remplacé par un marteau de NEEF à oscillations rapides. Il fallait de plus intercaler un autre appareil d'induction. Toutes ces modifications s'opéraient en quelques secondes au moyen d'une série de commutateurs, non figurés sur la planche, permettant de comparer le galvanomètre de vibration au téléphone dans des conditions identiques.

Afin d'éliminer toute action perturbatrice il importait d'effectuer la mesure de la résistance en un temps très court. Ceci se réalisa il est vrai en intercalant une résistance de comparaison et en établissant l'équilibre par modification des branches *lh* et *kh* au moyen des contacts glissants; mais c'est aux dépens de l'exactitude. C'est ce que j'ai appris en opérant avec les appareils les plus minutieusement construits, quelle qu'en pût être la cause: usure du fil, modification des contacts aux extrémités (surtout dans la „Walzenbrücke" tant employée de KOHLRAUSCH), erreurs de lecture, etc. C'est pourquoi la détermination fut faite comme ci-dessus, pour trouver rapidement la résistance à une petite fraction près; mais plus tard les chevilles *d* et *e* furent mises en place; et selon les circonstances, les chevilles *c* et *f* ou *b* et *g* retirées. C'est de cette manière qu'il fut procédé à la mesure finale, les deux branches A et B étant toujours complètement égales, ce qui permettait de lire directement la résistance à mesurer sur les boîtes de résistance elles-mêmes. Je pus du reste m'assurer immédiatement après de la sensibilité, en rendant la dérivation Q un peu plus grande ou plus petite, et en observant s'il en résultait une modification du son.

Cette méthode a encore un autre avantage. Si par l'une on l'autre circonstance exceptionnelle le minimum laisse à désirer, on peut, surtout quand on emploie des boîtes de résistance à décades, enserrer la résistance entre deux limites, qui se laissent observer l'une immédiatement après l'autre en retirant ou enfonçant une cheville; si l'on n'observe aucune différence, on prend la moyenne. On applique la même méthode aux contacts glissants; mais, comme le son change parfois presque insensiblement, il est clair que l'on déplace facilement le contact trop loin. Si l'on pouvait alors observer

instantanément l'extrême opposé, il est probable que l'on remarquerait certainement une différence dans le son, qui échappe maintenant.

Après quelques observations bien concordantes, obtenues par ce procédé, les lampes du thermostat étaient allumées et l'on opérait comme il est dit ci-dessus, jusqu'à ce qu'on disposât d'une autre température. On faisait alors une nouvelle observation. Je pouvais ordinairement soumettre à l'étude, dans le cours d'une journée de travail, deux concentrations différentes. Il va de soi que diverses séries d'expériences n'ont pas réussi pour diverses raisons. Tantôt le tube était trop difficile à manier, tantôt il se cassait lors du lavage ou au cours de l'expérience. Un tube fig. 3, dans lequel j'étudiai entre autres les concentrations les plus élevées de 90% et 95%, a pu être conservé rempli de la solution à 95%, et je le possède encore intact. Un autre précieux tube fig. 3, dans lequel la plupart des observations ont été faites, s'est malheureusement cassé quand j'y voulus déterminer la conductibilité du sel pur. Le tube dans lequel je fis cette détermination a survécu une demi heure à l'opération; puis il se fêla en une seule place, probablement par la contraction du sel. Le lendemain il était fêlé en dix endroits différents; mais le tube conserve sa forme grâce au KNO_3 solidifié.

VI. Résultats et tableaux.

Je ne rapporte ci-dessous que les résultats, tels que je les ai calculés après un grand nombre d'interpolations des observations. Je renvoie pour les tableaux complets à ma thèse de doctorat [1]).

On a déduit des recherches de M. Kohlrausch [2]), que la conductibilité spécifique à 18° d'une solution renfermant 5,2021 KNO_3, est 0,04413. La résistance spécifique est donc $\frac{1}{0,04413}$ S. E. Posons à présent 1 ohm = 1,063 S. E. ou 1 S. E. = 0,9407 ohms; alors la résistance

---

[1]) De electrische geleidbaarheid van Kaliumnitraat. Academisch proefschrift door J. C. H. Kramers S. J. Leiden 1897.

[2]) *Wied. Ann.*, Bd. 6, p. 39.

spécifique est $\frac{1}{0,04413} \times \frac{0,9407}{1} = 21,317$ ohms et la conductibilité spécifique est donc $\frac{1}{21,317} = 0,04691$ mho's.

C'est au moyen de ces données que j'ai déterminé la capacité de résistance, à 18°, du tube de la fig. 1 Pl. V; et j'en ai déduit, de la manière indiquée p. 461, la capacité de résistance aux autres températures. Ceci fait pour le tube fig. 1, et la conductibilité spécifique de la première concentration aux autres températures étant ainsi connue, je pus m'en servir pour déterminer la capacité de résistance des autres tubes à 18° C. et aussi aux autres températures.

La résistance spécifique a été calculée en ohms et la conductibilité spécifique est donnée en mho's. Il serait très désirable à mon avis que toutes les observations fussent communiquées sous cette forme. Car la plupart des boîtes de résistance aujourd'hui en usage permettent la lecture en ohms; à quoi sert-il dès lors de les réduire en unités de mercure? Le seul résultat c'est de causer d'innombrables erreurs. Si par exemple on donne la résistance spécifique de telle ou telle solution comme $= 20$ ohms, on sait toute de suite ce que cela veut dire, et à quelle quantité l'on a affaire. Mais je défie le plus fin de s'orienter immédiatement quand les données pour la conductibilité spécifique sont 430×10^{-8} en unités de mercure.

Le tracé graphique donne une représentation des observations. L'abscisse exprime le nombre de parties, en poids, de KNO_3 sur 100 parties de solution, ce qu'on nomme brièvement la teneur. L'ordonnée exprime la conductibilité en mho's.

L'espace compris dans l'intérieur de la ligne pointillée rouge est le domaine étudié par d'autres auteurs.

Les points d'intersection des isothermes avec la ligne rouge sont les observations proprement dites. De ce tracé, dessiné d'abord à grande échelle sur papier quadrillé, a été déduit le tableau A, où l'on trouve indiquées de plus les différences par degré $\frac{d\lambda}{dT}$.

Les lignes noires parallèles à l'axe des y donnent les concentrations correspondant au tableau B, où tout est rapporté à des quantités moléculaires; c.-à.-d. 1 gramme-molécule KNO_3 pour 99 grammes-moléc. H_2O, etc.

Le tableau C renferme les résultats des recherches d'autres auteurs, pour les comparer à ceux rapportés dans ce travail. Je donne ici un aperçu de ce qu'on sait touchant la conductibilité du KNO_3:

1. Travail de M. KOHLRAUSCH [1]).
2. „ „ M. KOHLRAUSCH [2]).
3. „ „ MM. BOUTY et POINCARÉ [3]).
4. „ „ M. OSTWALD [4]).
5. „ „ M. J. FRÖTSCH [5]).
6. „ „ M. KRANNHALS [6]).

Seuls les nos. 1, 3, 5 et 6 nous intéressent ici. Les autres se rapportent à des solutions plus diluées.

Pour ce qui concerne l'exactitude des résultats, j'ai toujours suivi la règle suivante: l'avant-dernier chiffre est certain, le dernier est approximatif.

Les résultat général des expériences montre que:

1° A température croissante, la conductibilité augmente à toutes les concentrations:

2° A concentration croissante, la conductibilité augmente à toutes les températures, pour diminuer ensuite.

En examinant les tracés graphiques on est frappé de voir combien les isothermes ressemblent toutes à des paraboles. Soit C_0 la concentration à laquelle s'établit le maximum et soit λ_0 la conductibilité à cette concentration. Alors C_0, λ_0 est le sommet de la parabole. Déplaçant l'origine et changeant de position, la formule ordinaire de la parabole $y^2 = 2px$ se transforme dans le cas actuel en

$$(x - C_0)^2 = - 2p(y - \lambda_0);$$

où $x = C$ et $y = \lambda$ sont les coordonnées courantes. Cette parabole passe

---

[1]) *Wied. Ann.*, Bd. 6, p. 8.

[2]) *Ibid.* Bd. 26, p. 195.

[3]) *Ann. d. phys. et de chim.*, 6e série. T. VII, p. 58.

[4]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. I, p. 74.

[5]) *Wied. Ann.*, Bd. 41, p. 259.

[6]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. V. p. 250.

aussi par $C = 0$ et $\lambda = 0$, de manière que $C_0{}^2 = 2p\,\lambda_0$; et l'on trouve dès lors sans peine, comme équation de toutes les isothermes:

$$C^2 - 2\,CC_0 + C_0{}^2\,\frac{\lambda}{\lambda_0} = 0.$$

Il était important de déterminer la concentration C_0. Tirons cette valeur de l'équation; nous aurons

$$C_0 = C\,\frac{\lambda_0}{\lambda}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}}\right).$$

Posons, dans cette nouvelle équation, pour λ_0 la conductibilité maxima observée à diverses températures. Nous pourrons alors calculer C_0 au moyen d'un grand nombre d'observations. Les résultats de ces calculs ont été rassemblés dans le tableau D. On trouve comme valeur moyenne $C_0 = 52{,}92$.

On peut inversément calculer λ pour une température et une concentration déterminées.

On trouve alors:

$$\lambda = \lambda_0\,C\left(\frac{2}{C_0} - \frac{C}{C_0{}^2}\right).$$

Remplaçons λ_0 par la valeur tirée, pour une température quelconque, de la formule empirique

$$\lambda_0{}^t = x + yt + zt^2 \ (1);$$

nous sommes en mesure d'exprimer la conductibilité à une température et une concentration déterminées en une seule formule. En effet, déterminant x, y et z de la formule (1), on tire de

$$\lambda^{60},\ \lambda_0{}^{90} \text{ et } \lambda_0{}^{120};$$

$$x = 0{,}1477;\ y = 0{,}0056817;\ z = -\,0{,}000007833;$$

de sorte que la formule entière devient:

$$\lambda_c{}^t = C\,(0{,}1477 \times 0{,}0056817\ t - 0{,}000007833\ t^2) \times$$
$$(0{,}037793 - 0{,}00035707\ C)\ .\ (2).$$

Cette formule a servi aux calculs dont les résultats sont rassemblés dans le tableau E.

VII. Considérations théoriques.

Je me propose de donner dans ce paragraphe une esquisse de l'état d'un électrolyte, afin d'arriver à une explication provisoire satisfaisante de ce qui a été observé.

Nous admettons donc que la conductibilité est une conséquence de l'ionisation, qui permet un transport d'électricité par convection, mais exclut une conduction métallique. Diverses recherches montrent en effet que tous les électrolytes suivent parfaitement les lois de Faraday [1]).

Nous nous figurons maintenant que dans un électrolyte, indépendamment d'une différence de potentiel, quelques molécules sont dissociées en leurs ions, tandis que d'autres restent indivises. On peut au nombre de ces dernières rencontrer quelques états de transition, certaines molécules se scindant plus facilement que d'autres. Les ions se meuvent dans toutes les directions. Nous nous figurons en outre qu'à un degré déterminé d'ionisation il y a bien en effet un nombre égal de molécules dissociées en ions, mais que ce ne sont pas toujours les mêmes molécules. Au contraire, nous comprenons les choses en ce sens que dans l'unité de temps il y ait autant de molécules dissociées qu'il y a de molécules qui se reconstituent aux dépens des ions. S'il s'établit une différence de potentiel les ions positifs seront attirés vers l'électrode négative et les ions négatifs vers l'électrode positive. Ils acquièrent ainsi, dans une direction déterminée, une vitesse qui serait constamment croissante, s'ils ne rencontraient sur le chemin des électrodes un obstacle. Or cet obstacle c'est le dissolvant, ou bien dans les cas d'une concentration plus élevée et du sel fondu, les molécules du sel elles-mêmes, ainsi que les ions de signe inverse. Il est clair en effet que le choc des ions de même signe ne peut modifier la vitesse moyenne du mouvement vers l'électrode. Par suite de ces chocs, les ions perdent constamment la vitesse acquise grâce à la différence de potentiel, tandis que l'énergie cinétique est transformée en chaleur. La cause de cette perte d'énergie peut être nommée pour abréger résistance, tandis que la chaleur produite lui est proportionnelle, ainsi que l'exprime la loi de Joule.

Les facteurs qui influent sur la résistance sont donc, à toute évidence, en premier lieu les molécules du dissolvant, puis les molécules ionisées

---

[1]) Voir Ostwald, Electrochemie, 1896, p. 820.

du sel, puis encore les ions de signe inverse. De plus, il est évident que la température aura quelque influence, puisqu'il en résulte une modification du mouvement propre des molécules. Nous voyons donc que, sauf le degré d'ionisation, il y a encore nombre de facteurs en jeu; et nous nous trouverions en présence d'une infinité de difficultés, si nous voulions résoudre le problème mathématiquement. Aussi toutes mes tentatives ont-elles été vaines, et je me propose simplement de donner, si possible, une explication du fait qu'à une concentration déterminée il peut apparaître un maximum de conductibilité.

Soit λ la conductibilité spécifique et μ la conductibilité moléculaire; c.-à.-d. la conductibilité d'un gramme-molécule de l'électrolyte entre deux électrodes placées à 1 cm. de distance. Alors, si v représente le volume en cm^3 qu'occupe un gramme-molécule, on a

$$\mu = \lambda v \text{ ou } \lambda = \frac{\mu}{v}.$$

Soit encore δ le poids spécifique de la solution, et x la teneur de la solution, il y a

$$\frac{x\delta}{100} \text{ grammes } KNO_3 \text{ par } cm^3;$$

et m étant le poids moléculaire,

$$\frac{x\delta}{100\,m} \text{ grammes-molécules par } cm^3.$$

De telle sorte que dans le volume v il y a

$$\frac{v\,x\,\delta}{100\,m} \text{ grammes-molécules.}$$

Or ce nombre $= 1$ en vertu de la détermination de v; d'où

$$v = \frac{100\,m}{x\,\delta} \text{ et } \mu = \frac{\lambda.\,m.\,100}{x.\,\delta.}.$$

Si l'on connaissait δ pour chaque température et chaque concentration, il y aurait moyen de calculer μ.

Or on connaît μ pour une dilution infinie. Pour les concentrations comprises entre 5 % et 20 % les poids spécifiques à 15° ont été déterminés par M. KOHLRAUSCH. On connaît également le poids spécifique du

sel fondu, bien que les données diffèrent. D'après MM. Bouty et Poincaré il est de 1,84 à 350°.

Calculant μ au moyen de ces données, nous trouvons

à 15°

dilution infinie	$\mu =$	127,57
5 %	$\mu =$	82,33
10 %	$\mu =$	73,94
15 %	$\mu =$	67,95
20 %	$\mu =$	62,40

à 350°

100 %	$\mu =$	35,95.

Tirons λ de la dernière formule, nous trouvons

$$\lambda = \frac{\mu x \delta}{100\, m}.$$

Nous voyons donc que λ est directement proportionnel au produit de μ, x et δ.

Or δ augmente avec x; par conséquent le produit $x\delta$ augmente aux concentrations croissantes. Cependant, il résulte de ce qui précède que μ diminue toujours, et l'on comprend donc déjà que pour une valeur déterminée de x on puisse observer un maximum pour λ.

Tableau A.

(Voir le texte, p. 479).

TENEUR.	Température.	Conductibilité spécifique.	$\frac{d\lambda}{dt} \times 10^5$	TENEUR.	Température.	Conductibilité spécifique.	$\frac{d\lambda}{dt} \times 10^5$
5	15	0,0420		5	185	0,1890	
	20	0,0468			190	0,1920	
	25	0,0516			195	0,1950	
	30	0,0564			200	0,1980	60
	35	0,0612			205	0,2010	
	40	0,0660			210	0,2040	
	45	0,0708					
	50	0,0756		10	15	0,0780	
	55	0,0804			20	0,0867	
	60	0,0852			25	0,0954	
	65	0,0900	96		30	0,1041	
	70	0,0948			35	0,1128	
	75	0,0996			40	0,1215	174
	80	0,1044			45	0,1302	
	85	0,1092			50	0,1389	
	90	0,1140			55	0,1476	
	95	0,1188			60	0,1563	
	100	0,1236			65	0,1650	
	105	0,1284			70	0,1736	
	110	0,1332			75	0,1822	
	115	0,1380			80	0,1908	
	120	0,1422			85	0,1994	
	125	0,1464			90	0,2080	172
	130	0,1506	84		95	0,2166	
	135	0,1548			100	0,2252	
	140	0,1590			105	0,2338	
	145	0,1626			110	0,2424	
	150	0,1662					
	155	0,1698	72	15	15	0,1110	
	160	0,1734			20	0,1229	
	165	0,1770			25	0,1348	238
	170	0,1800			30	0,1467	
	175	0,1830	60		35	0,1586	
	180	0,1860			40	0,1705	

TENEUR.	Tempé-rature.	Conduc-tibilité spécifique.	$\frac{d\lambda}{dt} \times 10^5$	TENEUR.	Tempé-rature.	Conduc-tibilité spécifique.	$\frac{d\lambda}{dt} \times 10^5$
15	45	0,1824		25	35	0,2351	
	50	0,1943			40	0,2518	
	55	0,2062	238		45	0,2685	
	60	0,2181			50	0,2852	
	65	0,2300			55	0,3019	334
	70	0,2417			60	0,3186	
	75	0,2534			65	0,3352	
	80	0,2651			70	0,3520	
	85	0,2768			75	0,3687	
	90	0,2885	234		80	0,3846	
	95	0,3002			85	0,4005	
	100	0,3119			90	0,4164	
	105	0,3236			95	0,4323	318
	110	0,3353			100	0,4482	
					105	0,4641	
20	15	0,1400			110	0,4800	
	20	0,1548					
	25	0,1696		30	20	0,2130	
	30	0,1844			25	0,2319	
	35	0,1992			30	0,2508	
	40	0,2140	296		35	0,2697	
	45	0,2288			40	0,2886	
	50	0,2436			45	0,3075	378
	55	0,2584			50	0,3264	
	60	0,2732			55	0,3453	
	65	0,2872			60	0,3642	
	70	0,3012			65	0,3831	
	75	0,3152	280		70	0,4020	
	80	0,3291			75	0,4207	
	85	0,3430			80	0,4394	
	90	0,3560			85	0,4581	
	95	0,3690			90	0,4768	
	100	0,3820	260		95	0,4955	374
	105	0,3950			100	0,5142	
	110	0,4080			105	0,5329	
					110	0,5516	
25	20	0,1850					
	25	0,2017	334				
	30	0,2184					

TENEUR.	Température.	Conductibilité spécifique.	$\frac{d\lambda}{dt} \times 10^5$
35	40	0,3200	
	45	0,3400	
	50	0,3600	
	55	0,3800	
	60	0,4000	
	65	0,4200	
	70	0,4400	
	75	0,4600	400
	80	0,4800	
	85	0,5000	
	90	0,5200	
	95	0,5400	
	100	0,5600	
	105	0,5800	
	110	0,6000	
40	40	0,3425	
	45	0,3633	
	50	0,3841	
	55	0,4049	
	60	0,4257	
	65	0,4465	
	70	0,4673	
	75	0,4881	416
	80	0,5089	
	85	0,5297	
	90	0,5505	
	95	0,5713	
	100	0,5921	
	105	0,6129	
	110	0,6337	
44	40	0,3550	
	45	0,3769	
	50	0,3988	438
	55	0,4207	
	60	0,4426	
44	65	0,4645	
	70	0,4864	
	75	0,5083	
	80	0,5302	438
	85	0,5521	
	90	0,5740	
	95	0,5959	
	100	0,6178	
	105	0,6363	
	110	0,6548	370
	115	0,6733	
	120	0,6918	
46	40	0,3580	
	45	0,3805	
	50	0,4030	
	55	0,4255	
	60	0,4480	
	65	0,4705	
	70	0,4930	450
	75	0,5150	
	80	0,5380	
	85	0,5605	
	90	0,5830	
	95	0,6055	
	100	0,6242	
	105	0,6329	
	110	0,6616	
	115	0,6803	374
	120	0,6990	
	125	0,7177	
	130	0,7364	

TENEUR.	Température.	Conductibilité spécifique.	$\frac{d\lambda}{dt} \times 10^5$	TENEUR.	Température.	Conductibilité spécifique.	$\frac{d\lambda}{dt} \times 10^5$
48	40	0,3610		52	60	0,4600	
	45	0,3841			65	0,4828	
	50	0,4072			70	0,5056	456
	55	0,4303			75	0,5284	
	60	0,4534			80	0,5512	
	65	0,4765	462		85	0,5740	
	70	0,4996			90	0,5950	
	75	0,5227			95	0,6160	420
	80	0,5458			100	0,6370	
	85	0,5689			105	0,6580	
	90	0,5920			110	0,6770	
	95	0,6111			115	0,6960	
	100	0,6302			120	0,7150	380
	105	0,6493			125	0,7340	
	110	0,6684			130	0,7530	
	115	0,6875	382				
	120	0,7066		54	60	0,4580	
	125	0,7257			65	0,4808	
	130	0,7448			70	0,5036	
					75	0,5264	456
					80	0,5492	
	50	0,4100			85	0,5720	
	55	0,4334			90	0,5932	
	60	0,4568			95	0,6144	
	65	0,4802	468		100	0,6356	424
	70	0,5036			105	0,6568	
	75	0,5270			110	0,6780	
	80	0,5504			115	0,6975	
	85	0,5738			120	0,7170	390
	90	0,5940			125	0,7365	
	95	0,6142			130	0,7560	
	100	0,6344	404				
	105	0,6546		56	60	0,4560	
	110	0,6748			65	0,4790	
	115	0,6941			70	0,5020	
	120	0,7134	368		75	0,5250	460
	125	0,7327			80	0,5480	
	130	0,7520			85	0,5710	

TENEUR.	Température.	Conductibilité spécifique.	$\frac{d\lambda}{dt} \times 10^5$
56	90	0,5920	
	95	0,6130	420
	100	0,6340	
	105	0,6550	
	110	0,6746	
	115	0,6942	
	120	0,7138	392
	125	0,7334	
	130	0,7530	
58	60	0,4540	
	65	0,4763	
	70	0,4986	
	75	0,5209	446
	80	0,5432	
	85	0,5655	
	90	0,5878	
	95	0,6100	
	100	0,6300	
	105	0,6500	
	110	0,6700	
	115	0,6900	400
	120	0,7100	
	125	0,7300	
	130	0,7500	
60	75	0,5080	
	80	0,5310	
	85	0,5540	460
	90	0,5770	
	95	0,6000	
	100	0,6203	
	105	0,6406	
	110	0,6609	
	115	0,6812	406
	120	0,7015	
	125	0,7218	
	130	0,7421	

TENEUR.	Température.	Conductibilité spécifique.	$\frac{d\lambda}{dt} \times 10^5$
65	75	0,4830	
	80	0,5056	
	85	0,5282	
	90	0,5508	452
	95	0,5734	
	100	0,5960	
	105	0,6157	
	110	0,6354	
	115	0,6551	
	120	0,6748	
	125	0,6945	
	130	0,7149	394
	135	0,7339	
	140	0,7556	
	145	0,7733	
	150	0,7930	
70	100	0,5240	
	105	0,5480	
	110	0,5730	
	115	0,5950	400
	120	0,6150	
	125	0,6350	
	130	0,6540	
	135	0,6730	
	140	0,6920	380
	145	0,7110	
	150	0,7300	
75	100	0,4370	
	105	0,4730	
	110	0,5070	
	115	0,5330	
	120	0,5530	400
	125	0,5730	
	130	0,5910	

TENEUR.	Tempé-rature.	Conduc-tibilité spécifique.	$\frac{d\lambda}{dt} \times 10^5$	TENEUR.	Tempé-rature.	Conduc-tibilité spécifique.	$\frac{d\lambda}{dt} \times 10^5$
75	135	0,6100		90	200	0,5020	
	140	0,6284			205	0,5270	
	145	0,6471			210	0,5470	
	150	0,6658	374		215	0,5615	290
	155	0,6845			220	0,5760	
	160	0,7032			225	0,5905	
	165	0,7219					
	170	0,7400		95	260	0,5380	
					265	0,5530	300
80	120	0,4350			270	0,5680	
	125	0,4720			275	0,5820	
	130	0,5050			280	0,5960	
	135	0,5250	400		285	0,6100	280
	140	0,5440	380		290	0,6240	
	145	0,5620			295	0,6380	
	150	0,5802			300	0,6510	
	155	0,5984	364		305	0,6640	260
	160	0,6166			310	0,6770	
?	165	0,6348					
	170	0,6530		100	335	0,6095	330
					340	0,6260	300
	150	0,4040			345	0,6410	
	155	0,4540			350	0,6550	
	160	0,4990			355	0,6690	
	165	0,5280			360	0,6830	280
	170	0,5447			365	0,6970	
	175	0,5614			370	0,7110	
	180	0,5781	434				
	185	0,5948					
	190	0,6115					
?	195	0,6282					
	200	0,6449					

Tableau B.

Conductibilité aux diverses températures, calculée pour des quantités moléculaires (voir le texte, p. 479).

Nombre de gramm. mol. $KNO_3 = x$ sur $100-x$ gramm. mol. H_2O.	Nombre de grammes KNO_3 $= p$ sur $100-p$ grammes H_2O.	50°	100°	150°	200°	250°	300°	350°
1	5,371	0,0790	0,1320					
2	10,29	0,1430	0,2330					
3	14,81	0,1930	0,3120					
4	18,97	0,2340	0,3680					
5	22,82	0,2670	0,4200					
6	26,40	0,2960	0,4680					
7	29,72	0,3230	0,5110					
8	32,82	0,3450	0,5440					
9	35,72	0,3640	0,5690					
10	37,55	0,3770	0,5880					
12	43,38	0,3970	0,6150					
14	47,77	0,4070	0,6310					
16	51,70		0,6360					
18	55,22		0,6360					
20	58,41		0,6280					
25	65,21		0,5950	0,7880				
30	70,66		0,5130	0,7200				
40	78,91			0,6010				
50	84,89			0,4080	0,6480			
60	89,39				0,5200			
70	92,91					0,5690?	0,7090?	
80	95,74						0,6310	
90	98,06						0,5670?	0,7180
100	100,00							0,6540

Tableau C.

Parallèle entre mes résultats et ceux des autres auteurs (voir le texte p. 479).

Teneur.	Température.	λ en mho's suivant:	λ en mho's suivant Kohlrausch.	λ en mho's suivant les expériences précédentes.
5	20		0,0472	0,0468
10	„		0,0870	0,0867
15	„		0,1233	0,1229
20	„		0,1559	0,1548
22	„		0,1682	0,1670
		Krannhals		
8,72	20	0,0832	0,0768	0,0765
„	50	0,1337		0,1230
„	80	0,1831		0,1690
„	100	0,2203		0,2000
		Trötsch		
9,1	20	0,0727	0,0797	0,0795
„	30	0,0875		0,0955
„	40	0,1030		0,1120
„	50	0,1187		0,1270
„	60	0,1344		0,1430
„	70	0,1502		0,1590
„	80	0,1659		0,1750
		Bouty et Poincaré.		
100	335	0,6574		0,6090
„	340	0,6830		0,6260
„	345	0,7042		0,6410
„	350	0,7241		0,6550
„	355	0,7429		0,6690
„	360	0,7610		0,6830
„	365	0,7787		0,6976
„	370	0,7967		0,7110

Tableau D.

Résultats des calculs de la concentration à laquelle la conductibilité est maxima. (Voir le texte, p. 481).

C_0 = concentr. à laquelle la conduct. est maxima.

λ_0 = conduct. à cette concentr.

$$C_0 = C\frac{\lambda_0}{\lambda}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}}\right).$$

TENEUR.	60°	80°	100°	120°
10,660	53,68	52,49	50,99	
15,193	54,41	53,05	51,96	
20,317	55,34	54,35	54,91	
29,923	55,09	54,18	53,38	
34,433	55,23	54.58	53,10	
43,974	53,74	53,51	53,57	54,05
45,827	54,52	53,56	53,42	53,97
47,827	53,93	52,28	53,46	54,52
51,121	54,18	50,12	54,82	53,89
50,942	51,94	50,59	51,94	54,07
54,003	50,37	51,85	52,16	54,00
56,093	51,09	52,12	52,50	52,43
57,869	51,84	50,76	52,17	52,76
65,364		50,49	51,65	52,18
68,148			50,25	51,07
75,143				50,79
	$\frac{695,36}{13}$	$\frac{733,88}{14}$	$\frac{790,28}{15}$	$\frac{583,73}{11}$
	53,49	52.42	52,69	53,07

Moyenne 52,92 = C_0.

Tableau E.

Parallèle entre les observations et les calculs suivant la formule p. 481.

TENEUR.	Température.	λ observé.	λ calculé.
10	20	0,087	0,088
	50	0,139	0,141
	100	0,225	0,218
29	20	0,155	0,158
	50	0,244	0,253
	100	0,382	0,391
30	20	0,213	0,208
	50	0,326	0,335
	100	0,514	0,518
40	50	0,384	0,388
	100	0,592	0,599
50	50	0,410	0,411
	100	0,634	0,636
	125	0,733	0,733
60	75	0,508	0,520
	100	0,620	0,626
	125	0,722	0,722
70	125	0,635	0,659
	150	0,730	0,737
80	150	0,580	0,608
90	200	0,502	0,494

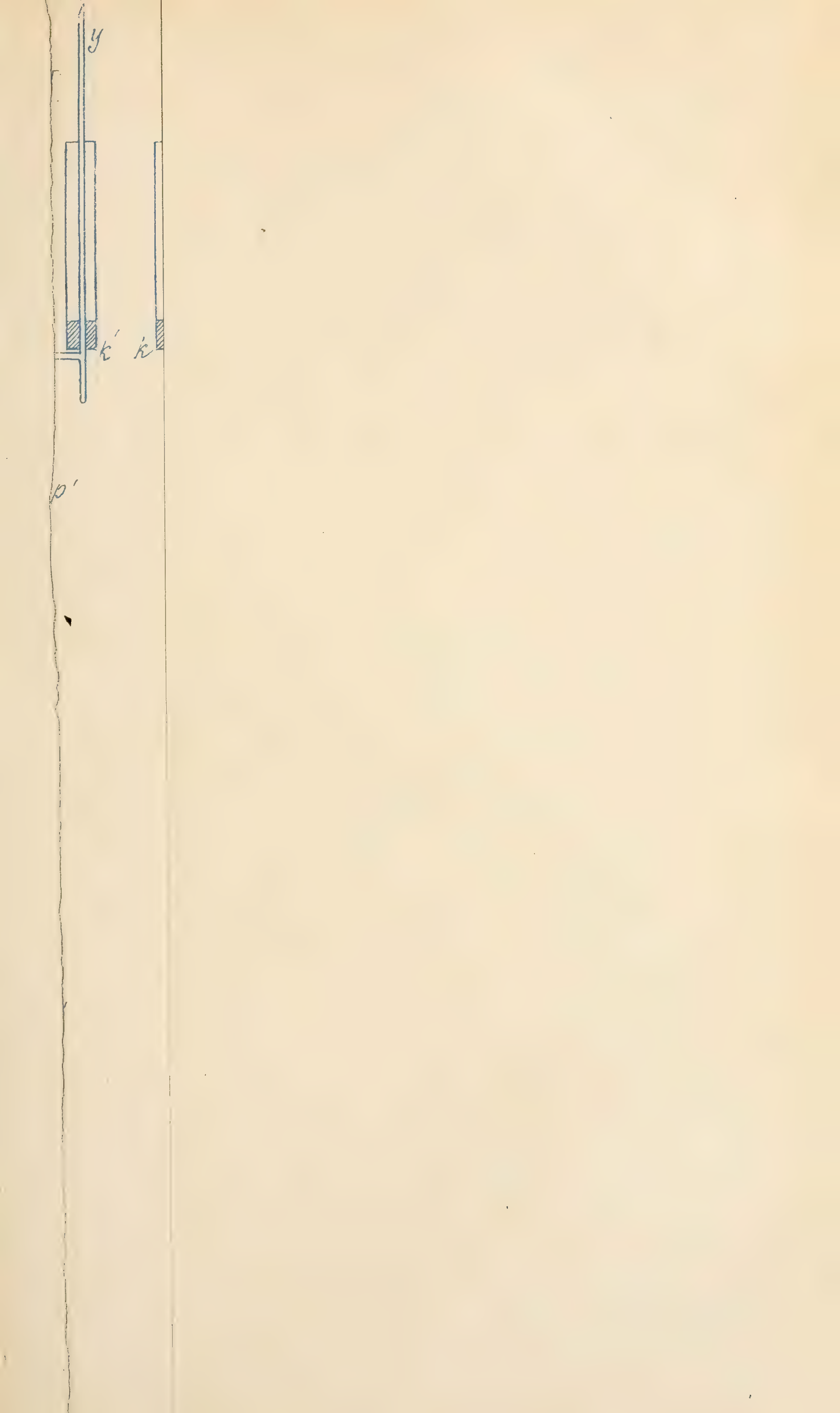
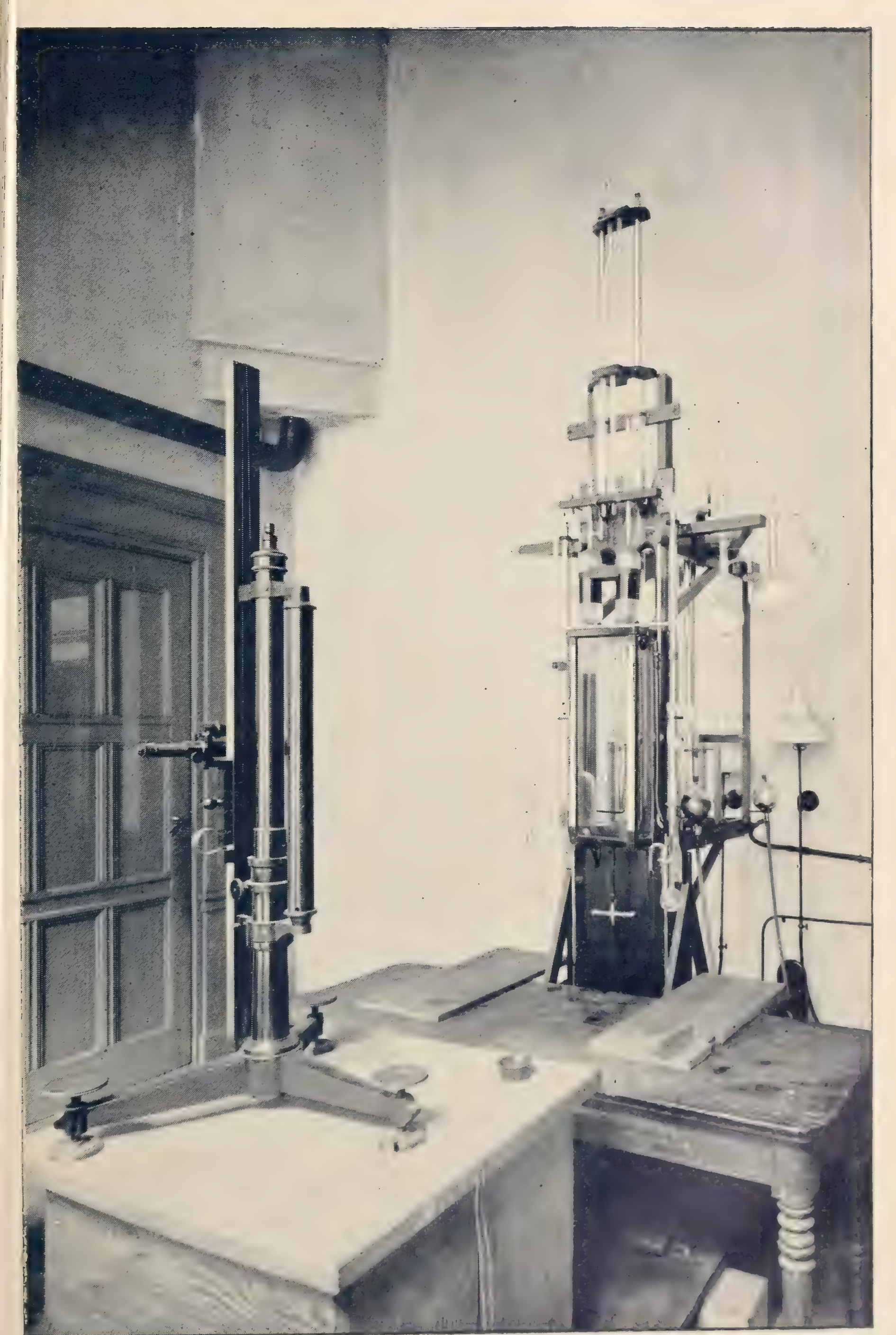
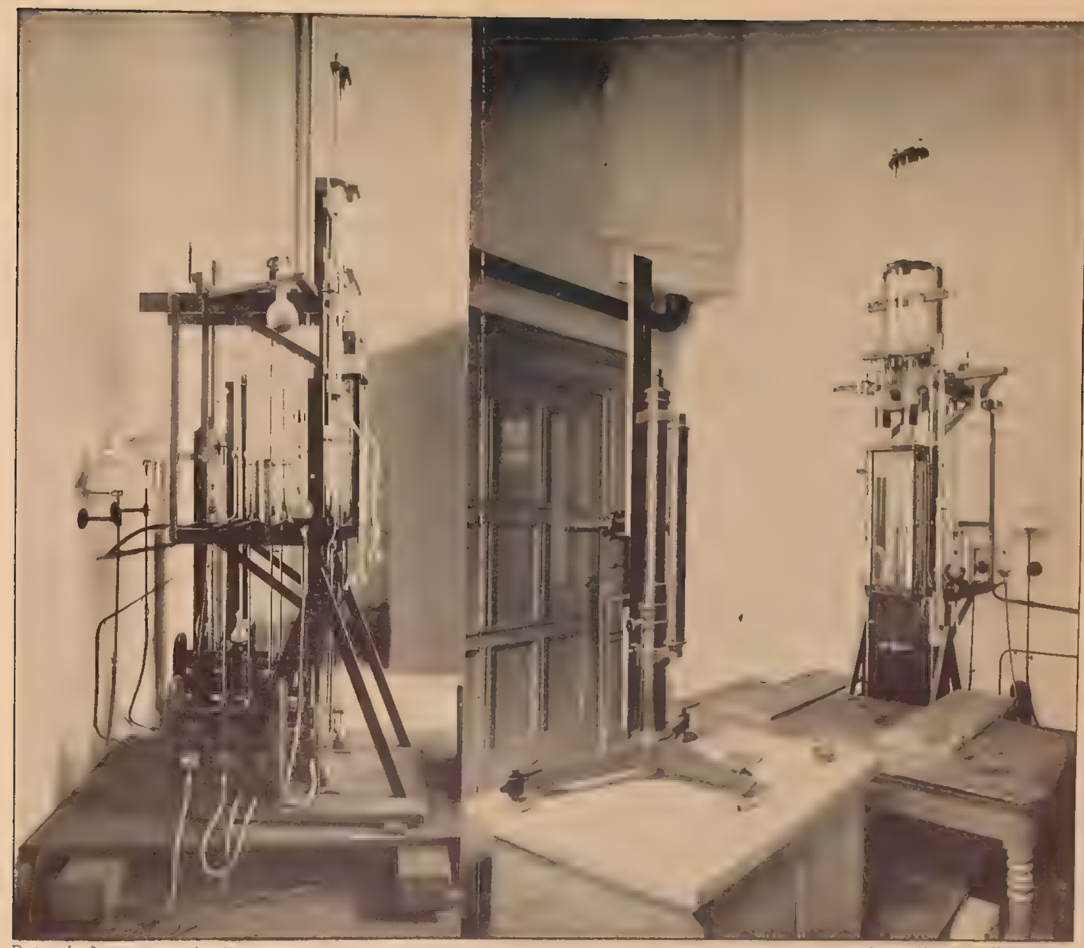

y
k′
k
p′

Fig. I
Fig. II
Fig. III
Fig. IV
Fig. VI.
en haut
Fig. V

Nikerk. Lith. Utrecht.

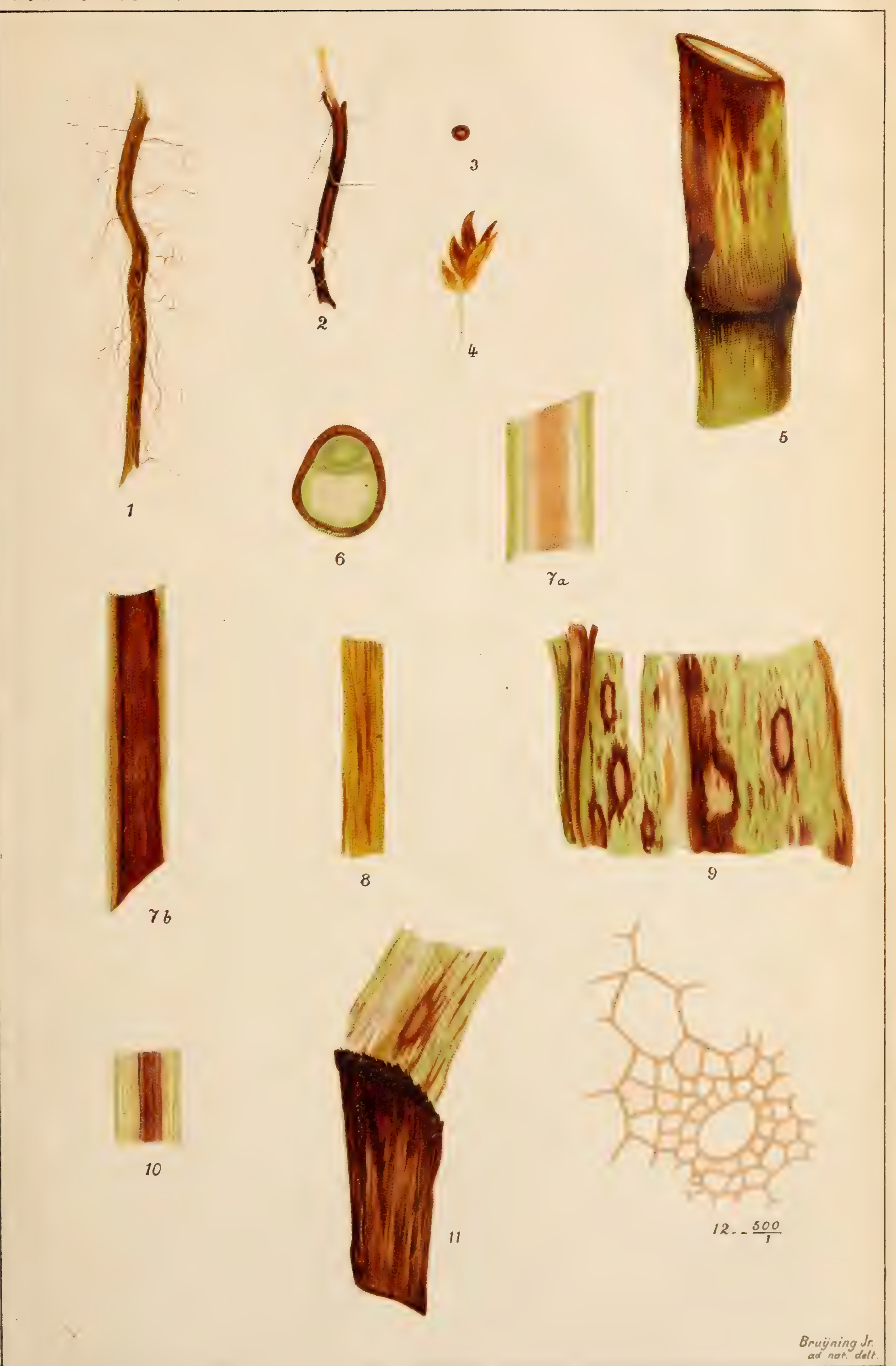


IMPR NIKERK, UTRECHT

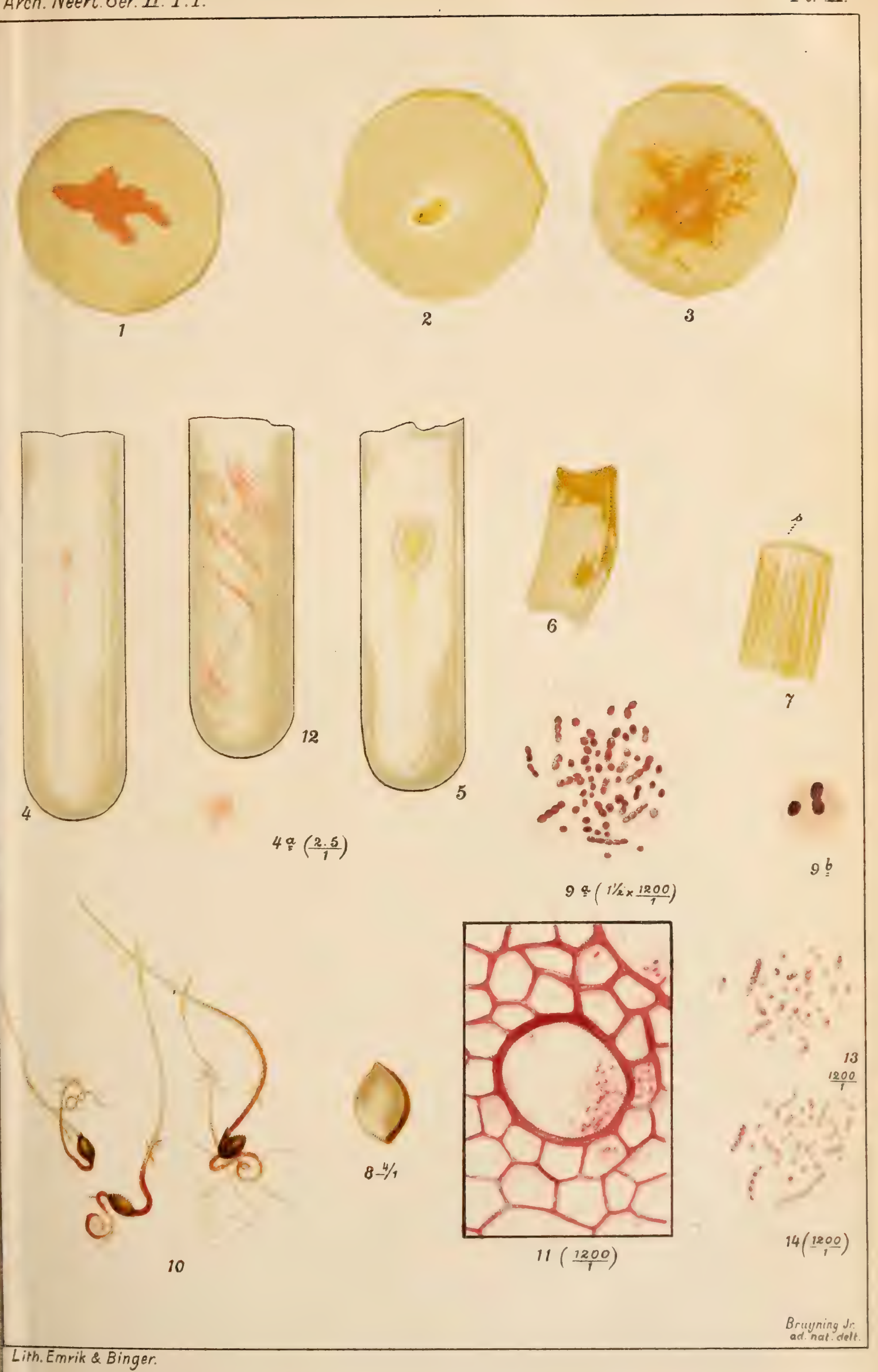


PHOT. J. GESTERKAMP JR. UTRECHT

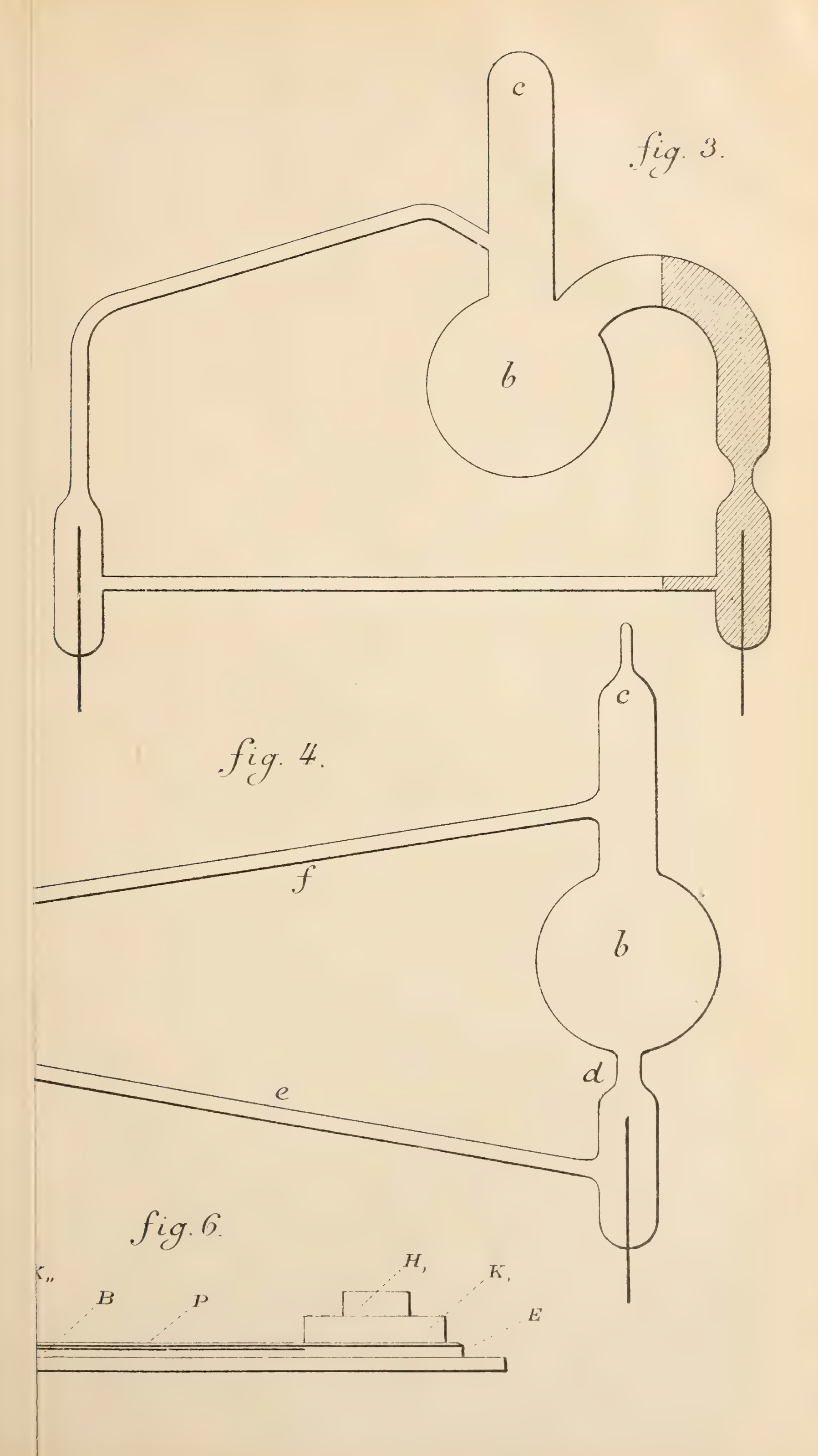
IMPR NIKERK, UTRECHT

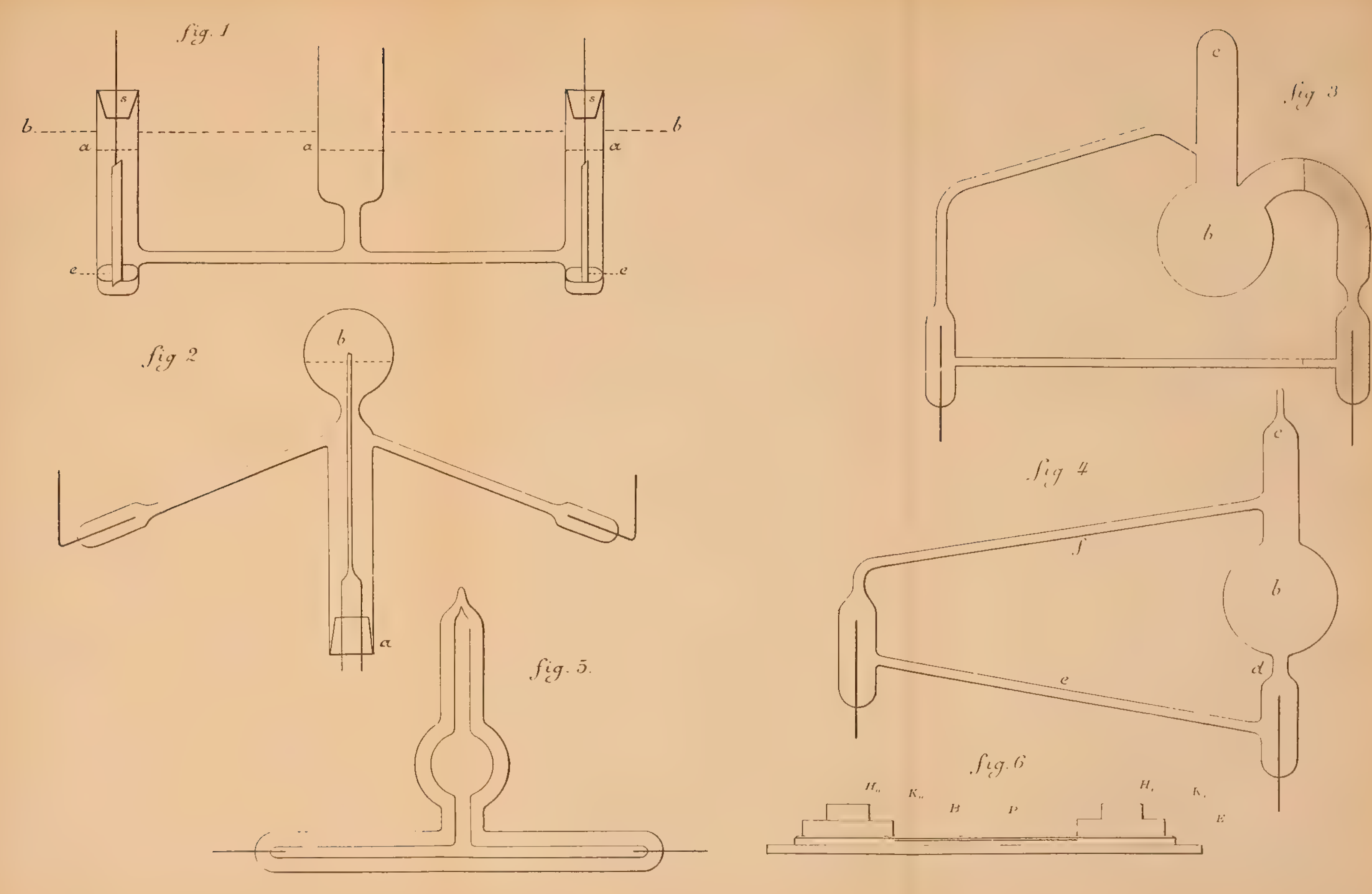


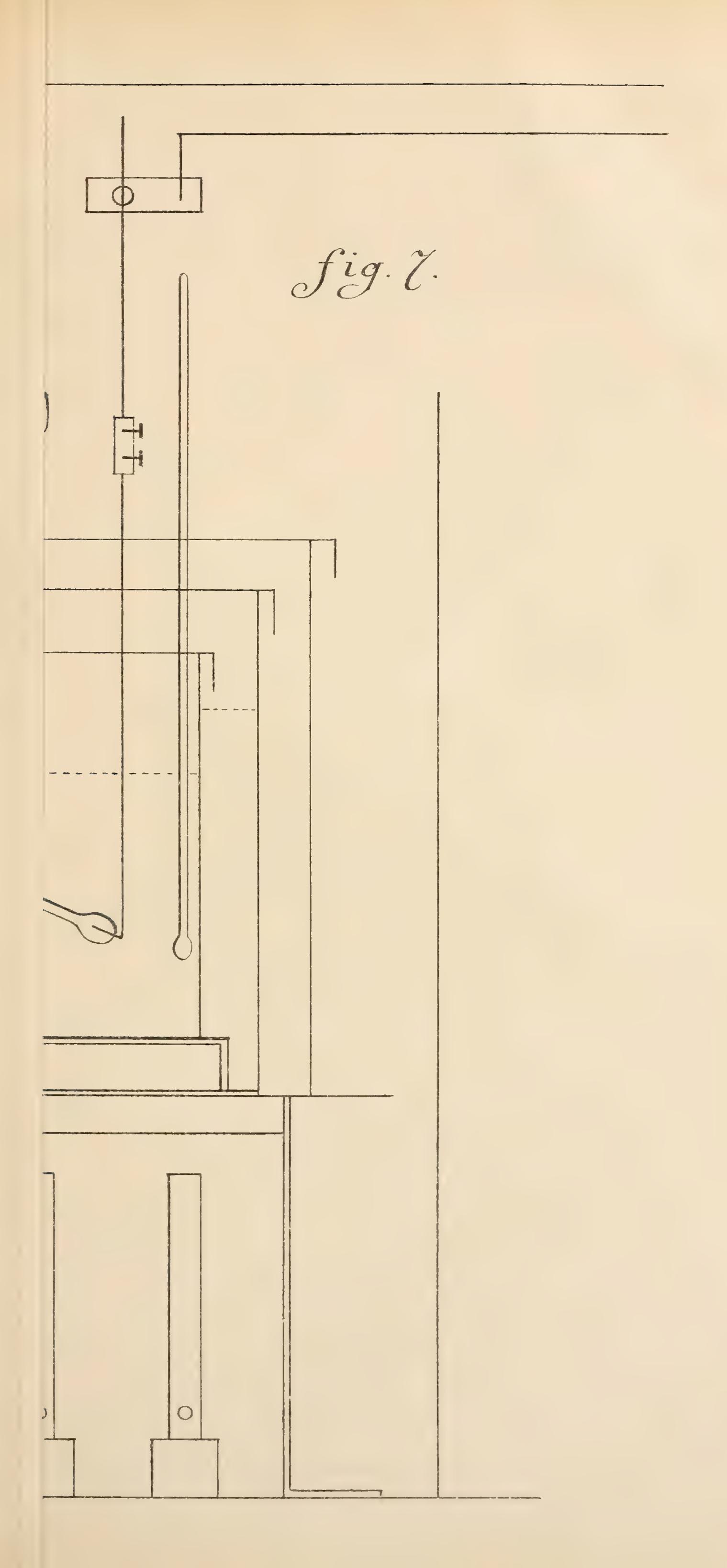
Lith. Emrik & Binger.

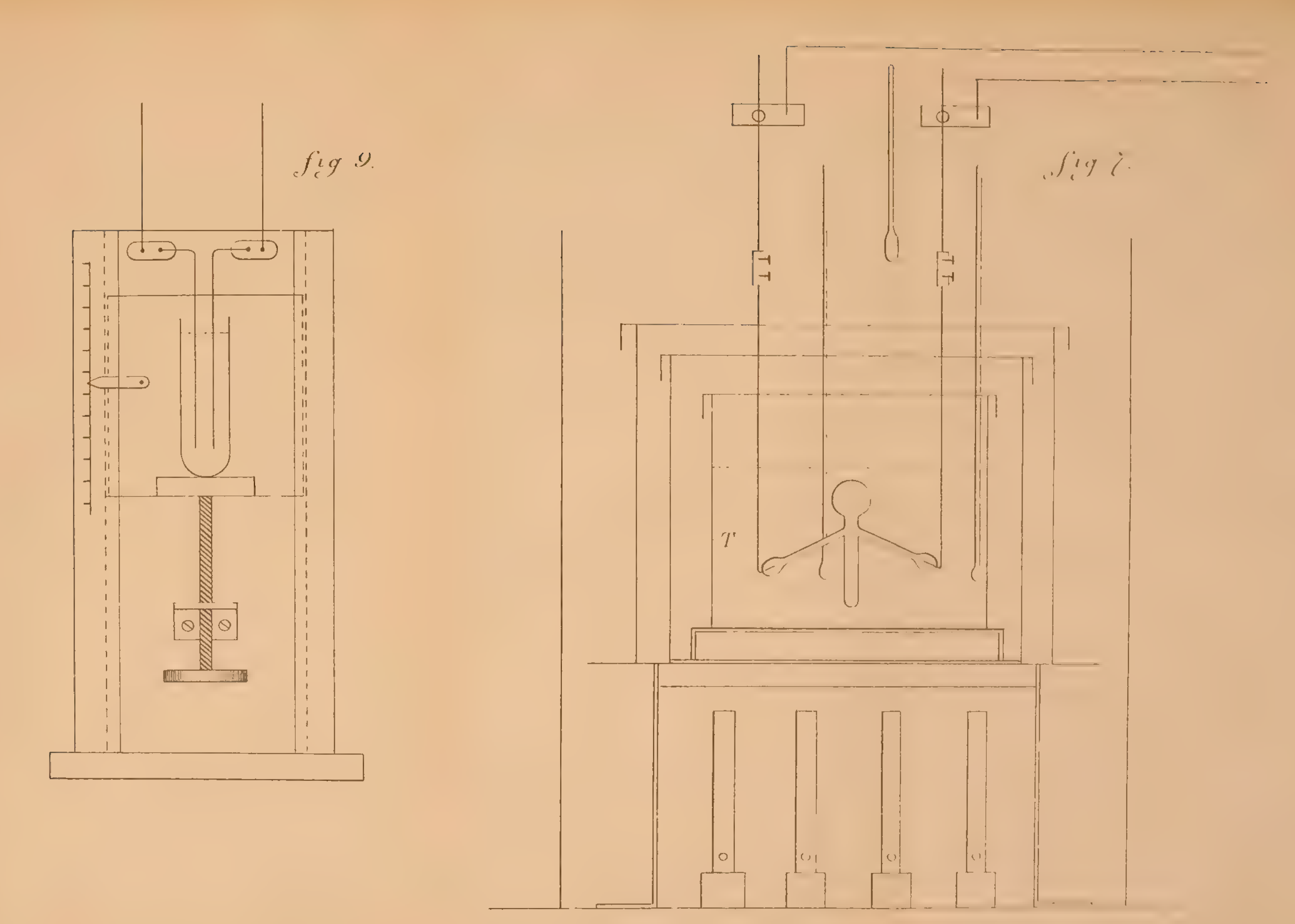


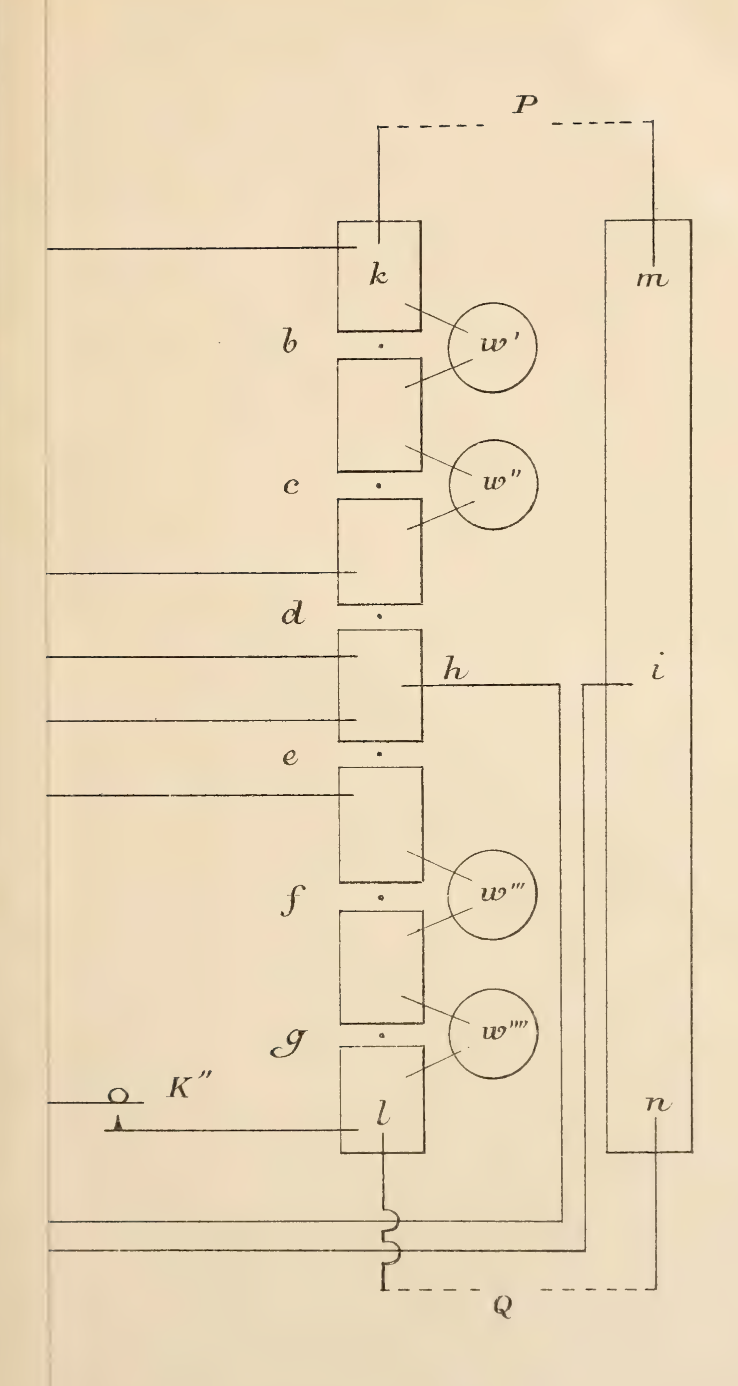
Lith. Emrik & Binger.


fig. 3.
c
b
fig. 4.
c
f
b
d
e
fig. 6.
K,,
B
P
H,
K,
E


fig. 1
s
s
b
b
a
a
a
e
e
fig 2
b
a
fig 3
c
b
fig 4
c
f
b
d
e
fig. 5.
fig. 6
H,,
K,,
B
P
H,
K,
E


fig. 7.


fig 9.
fig 7.
T


P
k
m
b
w'
c
w''
d
h
i
e
f
w'''
g
w''''
K''
l
n
Q

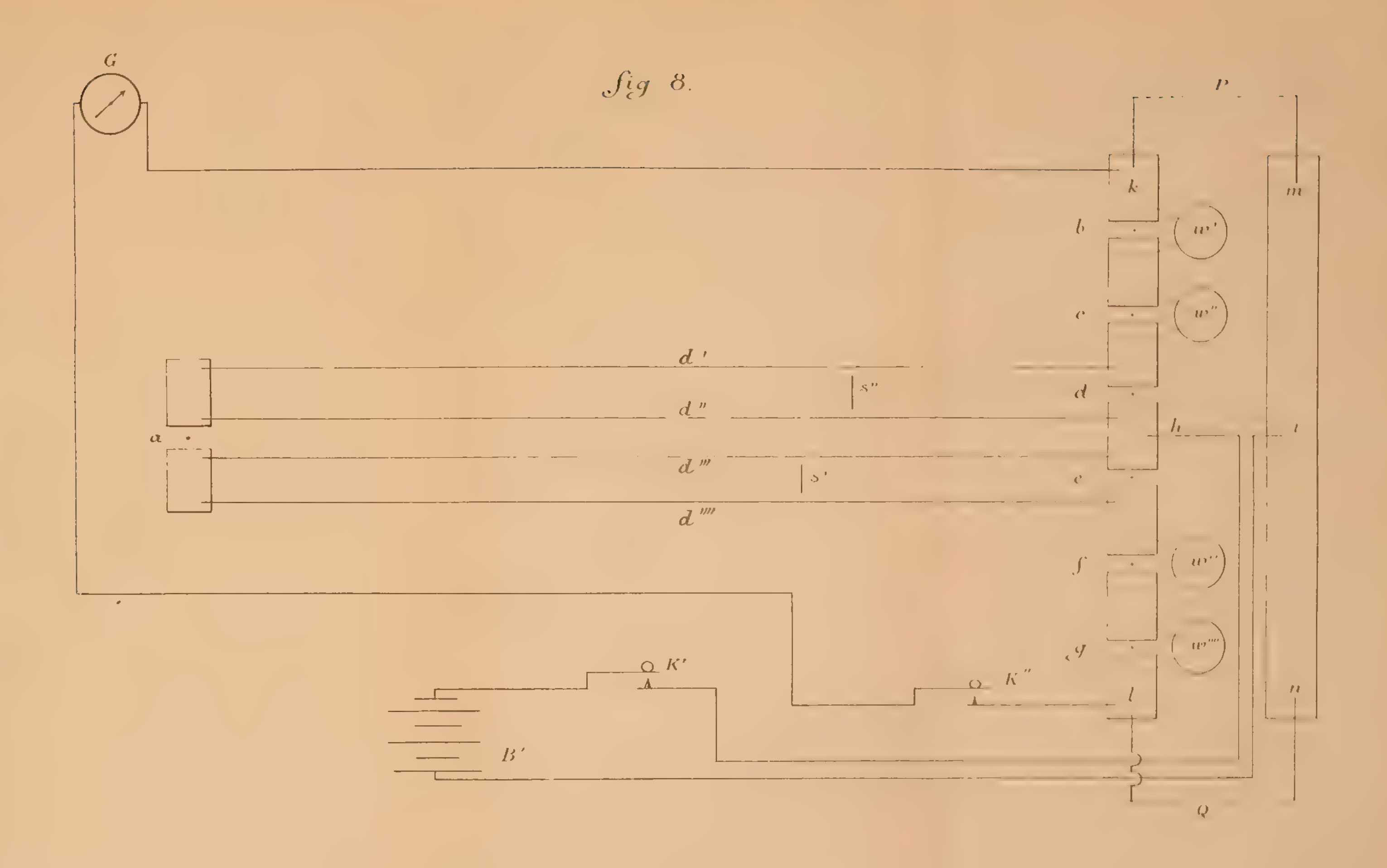


Fig 8.

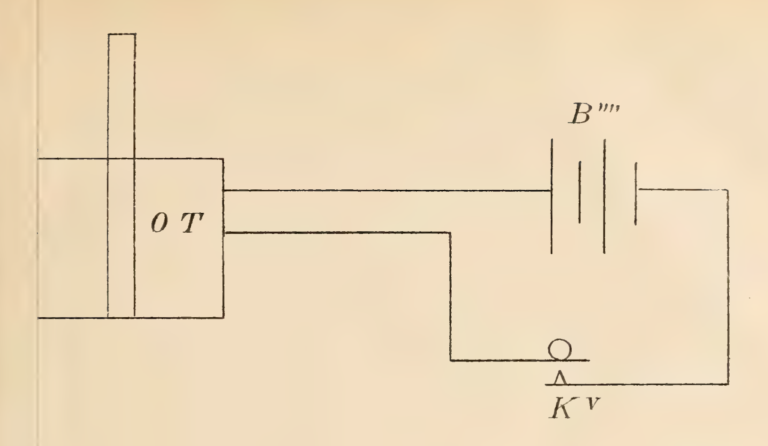


fig. 10.

S

K'''

K''''

B'''

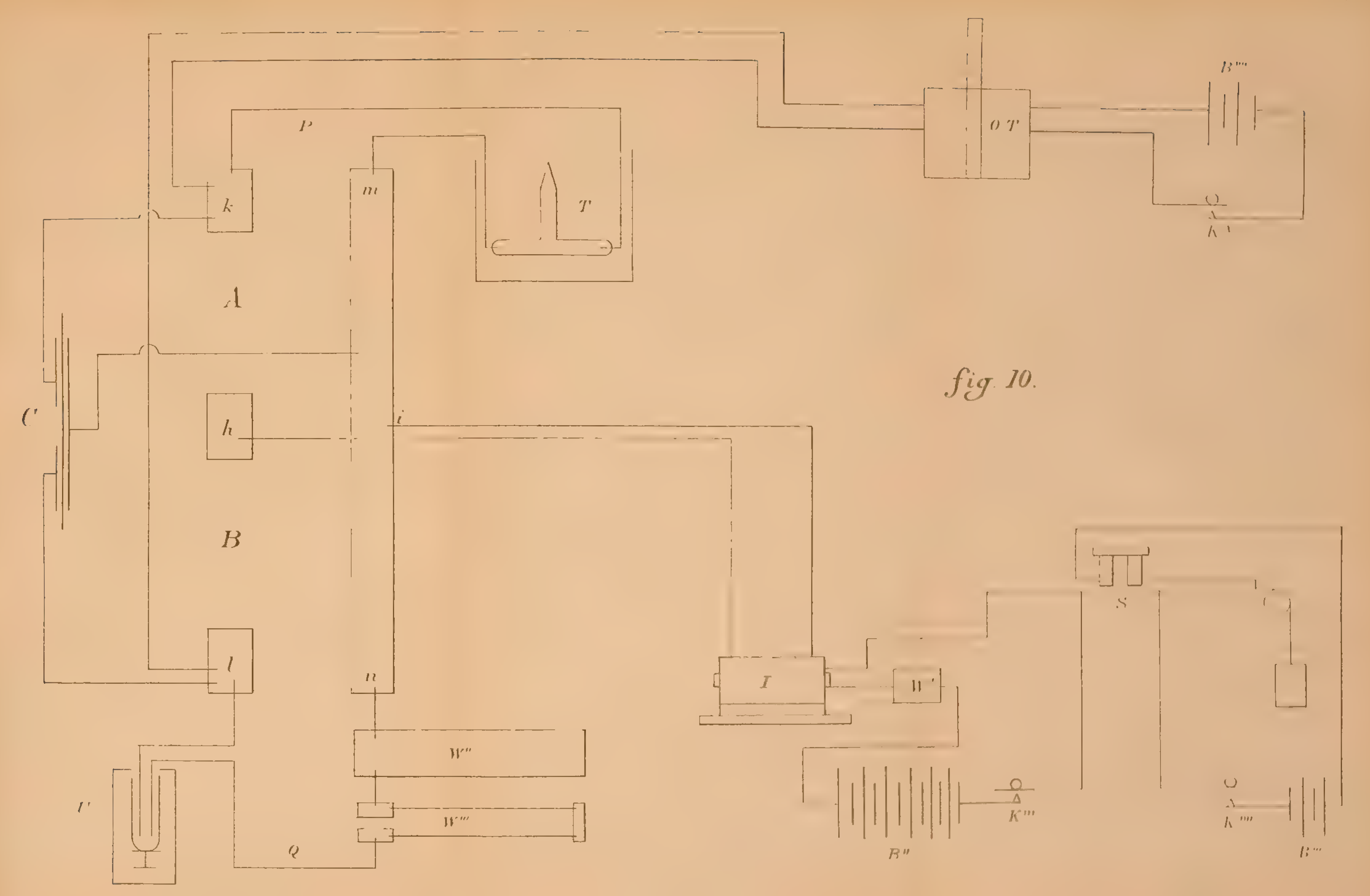
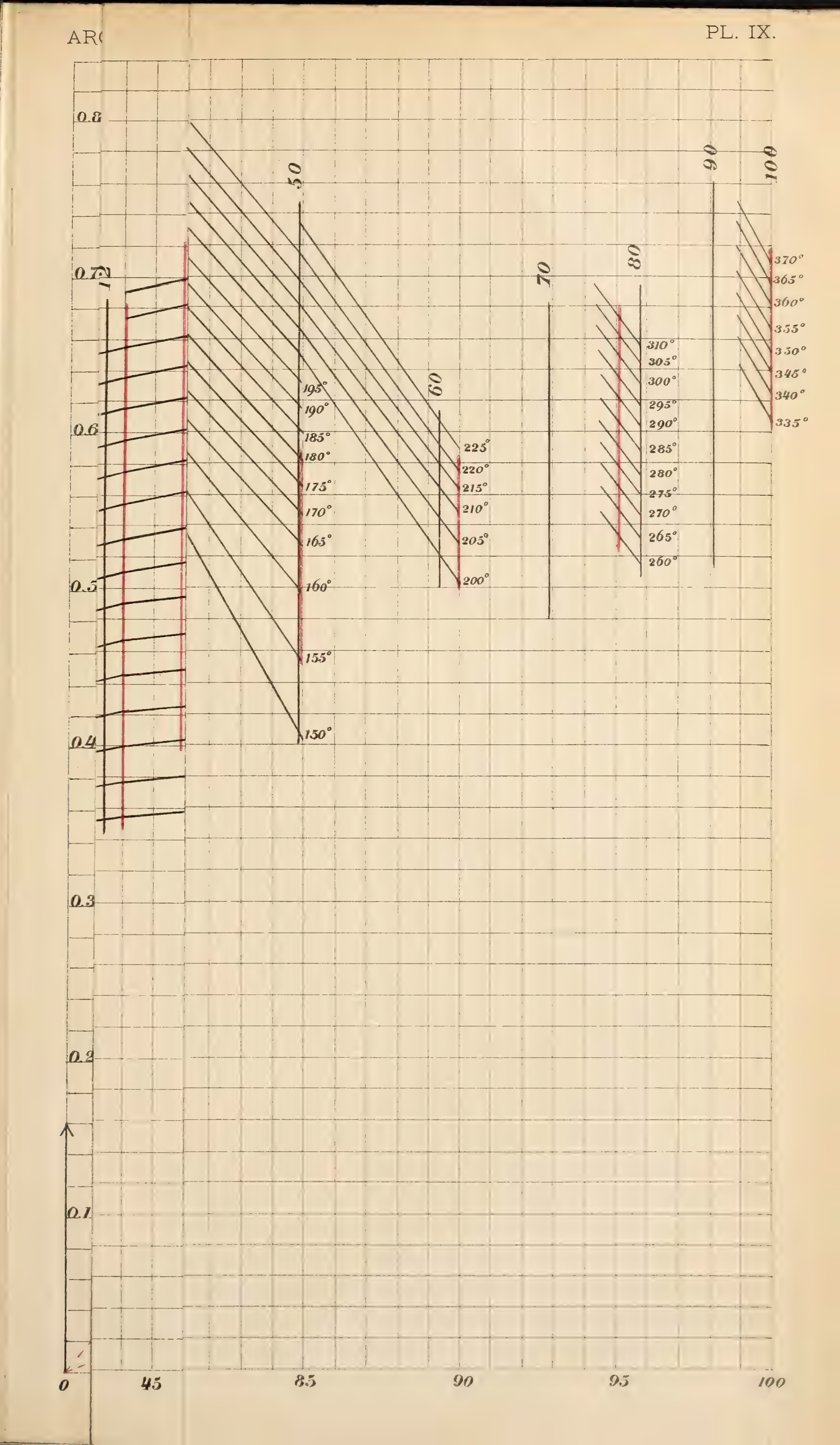
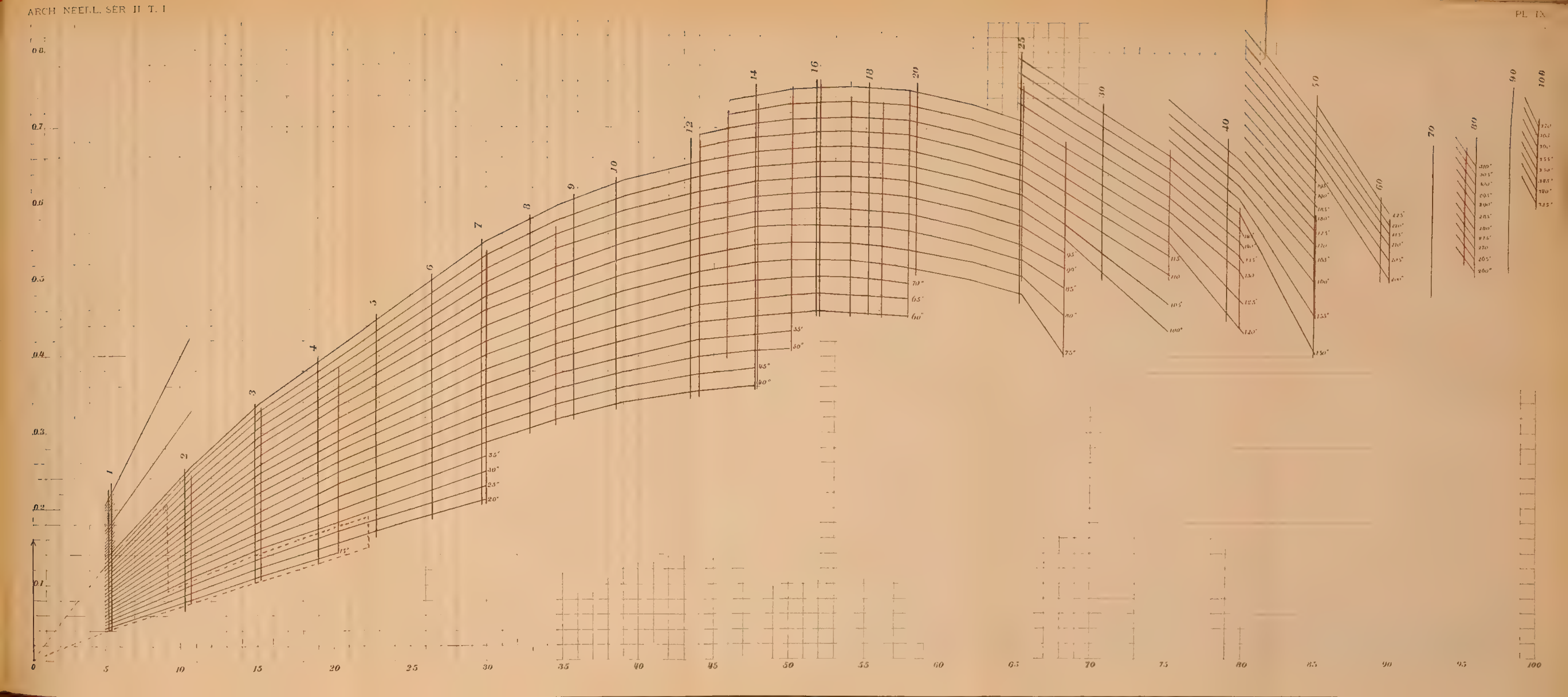


fig. 10.


0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
45
85
90
95
100
50
60
70
80
90
100
150°
155°
160°
165°
170°
175°
180°
185°
190°
195°
200°
205°
210°
215°
220°
225°
260°
265°
270°
275°
280°
285°
290°
295°
300°
305°
310°
335°
340°
345°
350°
355°
360°
365°
370°


0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100

Série II, Tome I. Ire Livraison.

Archives Néerlandaises

des

Sciences exactes et naturelles

publiées par

la Société Hollandaise des Sciences à Harlem,

et rédigées par

J. BOSSCHA,
Secrétaire,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1897.

Première Livraison.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome I. 2e et 3e Livraisons.

Archives Néerlandaises

des

Sciences Exactes et Naturelles

publiées par

la Société Hollandaise des Sciences à Harlem,

et rédigées par

J. BOSSCHA,

Secrétaire,

avec la collaboration des Membres de la Société.

La Haye
Martinus Nijhoff.
1897.

Série II, Tome I. 4e et 5e Livraisons.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1898.

Quatrième et Cinquième Livraisons.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.



SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01305 3160